

ACTA GEOLOGICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

REDIGIT
SZÁDECZKY-KARDOSS E.

TOMUS II

FASCICULI 3-4



MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
BUDAPEST, 1954

ACTA GEOLOGICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FÖLDTANI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY-UTCA 21.

Az Acta Geologica orosz, francia, német és angol nyelven közöl értekezéseket a földtan és rokon tudományok köréből.

Az Acta Geologica változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, több füzet alkot évenként egy kötetet.

A közlésre szánt kéziratok, géppel írva, a következő címre küldendőek:

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi és kiadóhivatali levelezés.

Az Acta Geologica előfizetési ára kötetenként belföldre 80 forint, külföldre 110 forint. Megrendelhető a belföld számára az »Akadémiai Kiadó«-nál (Budapest, V., Alkotmány-utca 21. Bankszámla 04-878-111-46), a külföld számára pedig a »Kultúra« Könyv- és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Sztálin-út 21. Bankszámla; 43-790-057-181 sz.), vagy külföldi képviselőinél és bizományosainál.

»Acta Geologica« публикует научные статьи из области геологических наук на русском, французском, немецком и английском языках.

»Acta Geologica« выходит отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют один том.

Предназначенные для публикации рукописи (в напечатанном на машинке виде) следует направлять по адресу:

»Acta Geologica«
(Венгрия, Будапешт 62 п/я 440)

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции и администрации.

Подписная цена »Acta Geologica« — 110 форинтов за том. Заказы в стране принимает »Akadémiai Kiadó« (Alkotmány-utca 21). Текущий счёт № 04-878-111-46), а для заграницы. Предприятие по Внешней Торговле Книг и Газет »Kultúra« Budapest, VI., Sztálin-út 21. Текущий счёт № 43-790-057-181), или его заграничные представительства и уполномоченные.

CONTRIBUTIONS TO THE GEOCHEMISTRY OF TITANIUM

By

GY. BÁRDOSSY and SUSAN L. BÁRDOSSY

Hungarian-Soviet Bauxite-Aluminium Corp., Budapest

Lecture delivered at the Hungarian Geological Society, February 20, 1953

The fact of the greater-than-average titanium content of bauxite has long ago become common knowledge. In connection with this fact numerous chemical analyses have been evaluated by the authors. In the following, attention is called to some relations concerning the geochemical behaviour of titanium in bauxite and other sedimentary rocks.

Our first object was to establish the average TiO_2 content of Hungarian bauxites. Although analysis data hitherto published comprise, amongst other components, also data for the TiO_2 content, no computations have been carried out to obtain average values. To determine quantity relations of titanium, the data of more than 7000 chemical analyses from the more important bauxite occurrences were evaluated. As seen from our computations, the average TiO_2 content of Hungarian bauxite amounts to round 2 per cent. For the more important occurrences, the average TiO_2 content was also established separately. The averages obtained for the different localities are listed in the following table :

Name of locality	Average TiO_2 content	Number of analyses used
Izskaszentgyörgy-Kincses	2,17	924
Nézsza	2,16	95
Nyirád-Izamajor	2,13	759
Gánt-Harasztoz	2,0	1659
Halimba-Cseres	1,98	1244
Halimba-Devecser-road	1,92	1988
Szőc-Határ völgy	1,64	999

(Of the two mentioned names at each locality, the first one refers to the village in proximity of the bauxite body, the second one to the bauxite mine or quarry from which the analyses originate.)

It is to be remarked that in determining the averages not only analysis values of high-grade bauxite suitable for aluminium manufacture were consid-

ered, but every analysis of the bauxite body in the geologic sense, comprising its argillaceous parts too.

It is seen from the table that the average TiO_2 content of the individual localities does not differ essentially, the differences amounting only to some tenths of per cent.

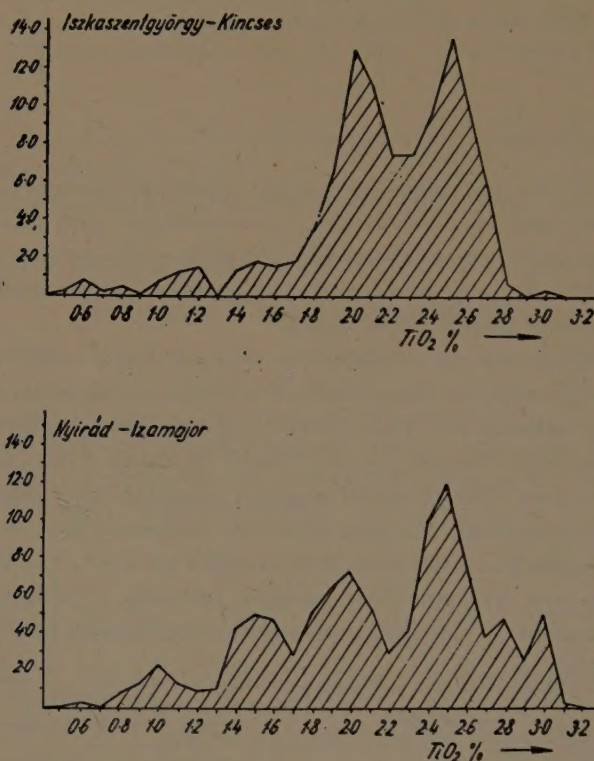


Fig. 1—2. Frequency percentage

Nevertheless, if we want to draw a full picture of the distribution of Ti in bauxites, the above stated data cannot be considered satisfactory. As a matter of fact, from the geochemist's point of view, the nature of data from which the above listed averages were derived is of great importance, especially concerning the deviation of the individual analysis values from the average obtained and the frequency of data differing from the average.

To answer these questions the frequency diagram is used with advantage. The frequency of analyses giving a certain value of TiO_2 is computed in per cent. of the total number of analyses used. For instance, in case of the Halimba-Cseres locality 89 analyses out of 1244 gave values of 2.4 per cent. These represent 7.15 per cent of the total of 1244. This number is called frequency

percentage. In the frequency diagram the frequency percentage of analyses is plotted against per cent TiO_2 content. The frequency diagrams of the more important Hungarian bauxite occurrences are shown in figs. 1—6.

The TiO_2 content of Hungarian bauxites, as seen from the diagrams, varies between relatively narrow limits. Values above 3,2% and under 0,5%

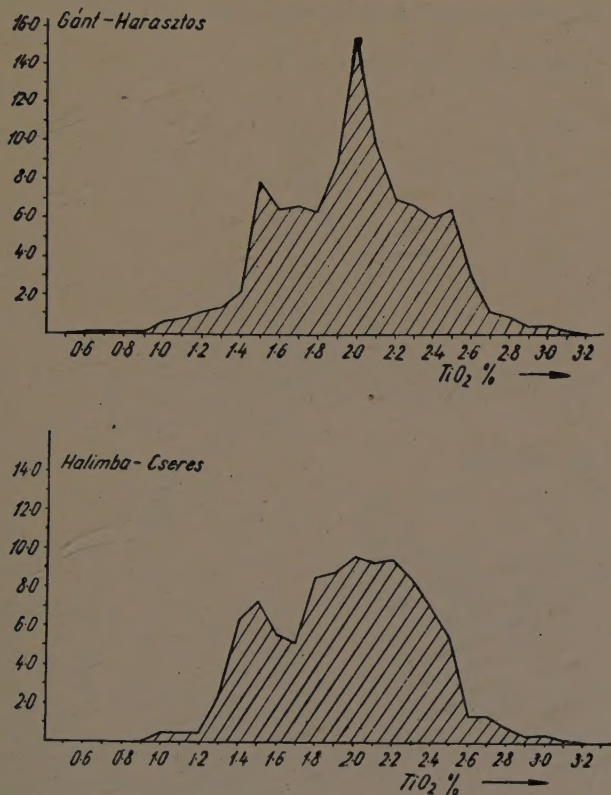


Fig. 3—4. TiO_2 frequency diagrams

are quite exceptional. In some analyses from the locality Nyirád-Izamajor values as high as 4,5—7% occurred. Similarly, some few values of 4—5% were met with in analyses from Halimba, Iszka-szentgyörgy and Nézsa. In Gánt, according to *T. Gedeon* [3], as much as 8% of TiO_2 was recorded in one or two instances. In the Alsópere bauxite analyst *Mrs. Földvári* [5] demonstrated 4,44% of TiO_2 . These values, however, are but exceptions. From our point of view the values between the limits mentioned above are of a far greater importance, inasmuch as they represent 99% of the Hungarian bauxite.

The course of the frequency diagram is different for each locality. The distribution is most diffuse in the Nyirád-Izamajor bauxite, the bulk of

TiO₂ content values being scattered in the zone between 1,0% and 3,0%. In other localities, the peak of the frequency curve is far more sharply defined: for instance, at the Halimba-Devecser-road locality the great majority of values is ranging between 1,3—2,5%, at Halimba-Cseres between 1,3—2,6%, in Szóc-Határvölgy between 1,1—2,3%, in Gánt-Haraszotos between 1,4—2,6%, and finally in Iszkaszentgyörgy-Kincses between 1,8—2,7%.

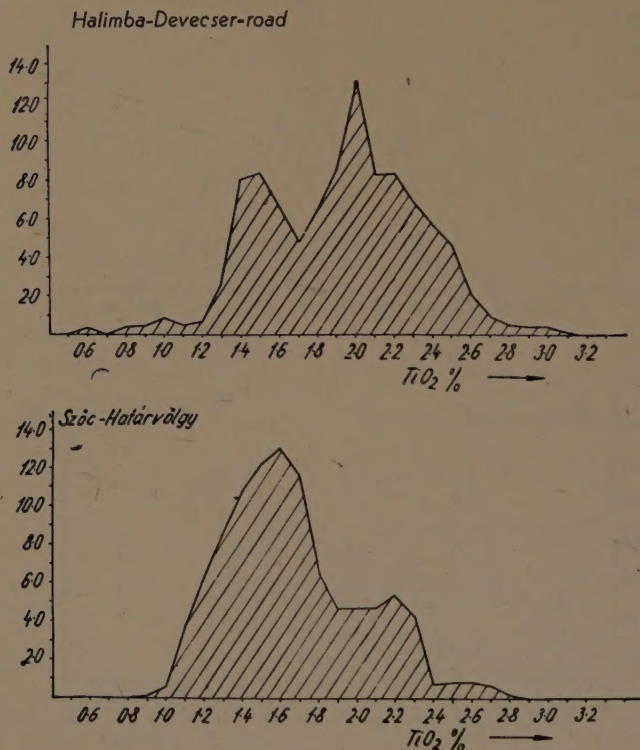


Fig. 5—6. Average Al₂O₃ content

To complete the picture, the TiO₂ content of some important foreign bauxite occurrences was also taken into consideration.

According to the few accessible analyses, the values of the Bihar (Transylvania) occurrences range between 1,5—4,0%.

In some Jugoslavian bauxites, TiO₂ is found only in traces, whereas in others as much as 1—3% [4] occurs.

The TiO₂ content of Italian bauxites amounts to 1,2—3,0%.

In the French occurrences, according to Lapparent, analyses yielded values of 0,6—5,8%, the majority of them being distributed between 2,0—3,5%.

Unfortunately, only few data concerning Soviet bauxites were accessible. Values for the Northern Ural bauxite are 1,8—2%.

From the Indian bauxite occurrences, which can be considered classical as regards the lateritic bauxite territories, a great number of analysis data was published by *Fox*. The TiO_2 content of these bauxites is exceedingly large, being 6–8% on the average, attaining values as high as 12–16% exceptionally.

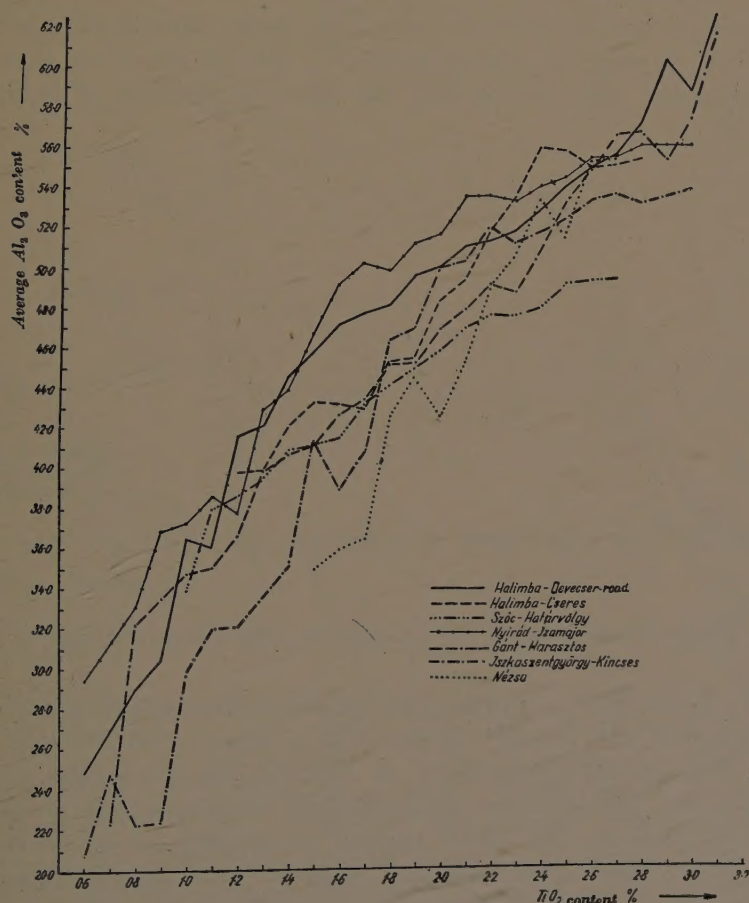


Fig. 7. The variation of Al_2O_3 content as a function of TiO_2 content

Some occurrences with smaller TiO_2 content (1–3%) are considered unimportant by *Fox*.

The Guyana bauxite exhibits a different TiO_2 content at each locality, 2–5% on the average.

The prevalent value for Arkansas bauxite is 2% according to the latest research by *Gordon*; bauxites of Georgia, Alabama and California average 2–4%.

In the Australian bauxites, as described by *Vadász*, 5% of TiO_2 is encountered on the average.

On the Golden Coast (Africa) the TiO_2 content varies greatly, amounting generally to 2–4%.

As a summary it can be stated that the TiO_2 content of Hungarian bauxite is somewhat less than world average, being close to that of Jugoslavian and Italian bauxites.

In lateritic bauxite generally more TiO_2 occurs than in the karstic type. In the former, average content amounts to 2–8%, in the latter to 1–4%.

Subsequently, relations of TiO_2 to other components of bauxite were investigated.

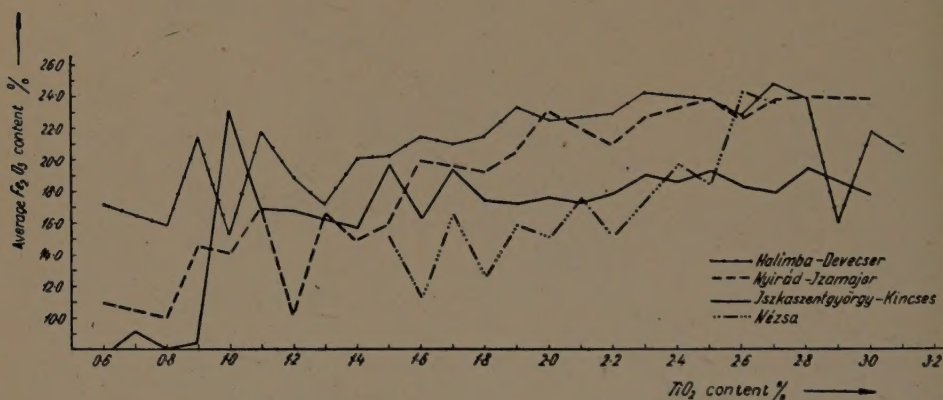
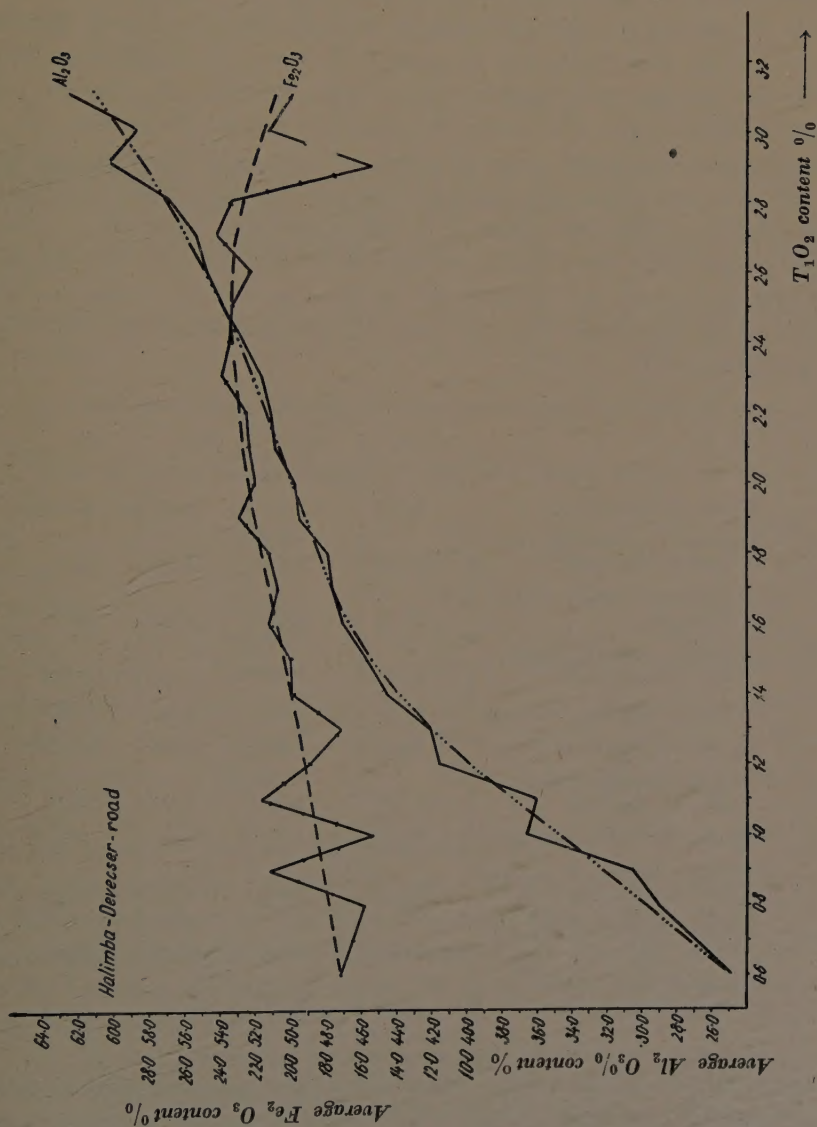


Fig. 8. The variation of Al_2O_3 content as a function of TiO_2 content

Between the components TiO_2 and Al_2O_3 there exists an interesting relationship not pointed out hitherto by literature: namely, their striking parallel variation. The greater the quantity of TiO_2 (in tenths of per cent.) the greater becomes the quantity of Al_2O_3 . This statement has proved to be of a general validity. The 7000 analyses at our disposal were evaluated in order to obtain more exact numerical data for each separate locality. The alumina content of the samples was established as a function of TiO_2 content. Our original hypothesis was entirely corroborated by the average values computed. The final results of the calculations are shown in the graph below. (Fig. 7.)

From the diagram the degree of increase is seen to be fairly the same for the different localities. On the average an increase of 0.1 per cent of TiO_2 corresponds to an increase of 1.5 per cent of alumina. In the single case of Szőc-Határvölgy the ratio of increase has been somewhat smaller.

As a next step the relation of TiO_2 and Fe_2O_3 was examined. To this purpose the average ferric oxide content of the analyses was computed as a function of TiO_2 . Results are summarized in the diagram below. (Fig. 8.)

Fig. 9. Comparative diagram of the variation of Al_2O_3 and Fe_2O_3 content

The existence of some relation between ferric oxide and TiO_2 is evident from the diagram: along with the increase of TiO_2 content the Fe_2O_3 content also increases in a small degree. This increase, however, is far less than that of alumina, and the curves are interrupted by many incongruent values (Fig. 9.)

As a conclusion, the existence of a well defined relation between the content of TiO_2 and Al_2O_3 can be stated. In want of a sufficient number of analyses no similar computations have been possible for foreign bauxites. An interesting inference concerning this question was stated by Fox: »... there is evidence, from the many analyses which are now available of Indian bauxites, that the titanium oxide accumulates most in the aluminous portion of the laterite mantle.« This statement is in full agreement with our results and it confirms their validity for other occurrences of lateritic bauxite. The circumstance of parallel enrichment of Ti and Al is also proved by some few analyses encountered in literature. For the sake of demonstration the following analyses are presented:

	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2
Basalt, Siebengebirge.....	13,43	0,48	12,89	42,42
Lateritic weathering product of the same	25,19	1,52	14,73	39,6
Amphibole schist, British Guyana	15,94	0,30	14,40	51,70
Lateritic weathering product of the same	34,14	0,90	7,64	47,49
Nepheline syenite, Arkansas	27,10	0,40	5,16	58,0
The same, weathered	29,56	1,20	1,86	52,64
Lateritic weathering product of the same	37,74	3,30	1,70	39,80
Basalt, Main Pat—India..	16,75	1,71	14,89	47,44
Bauxitic weathering product of the same	56,40	8,90	7,10	1,66
Basalt, Ranchi District—India	13,53	1,44	18,81	47,0
Bauxitic weathering product of the same	57,03	9,52	3,94	2,76

On the basis of the former observations the question may arise whether this geochemical connection of Ti and Al ought to be limited to the process of lateritization and bauxitization or, whether it may be taken valid for every sedimentary process. For this purpose a large number of analyses of sedimentary rocks was evaluated. As a result of these, the above stated relation appeared valid for other sedimentary processes too. This is proved by the following data of Clarke (3). :

	Average of eruptives	Clays	Sandstones	Limestones
SiO ₂	59,83	58,10	78,33	5,19
Al ₂ O ₃ ...	15,02	15,40	4,77	0,81
Fe ₂ O ₃	2,62	4,02	1,07	0,54
FeO	3,43	2,45	0,30	—
TiO ₂	0,79	0,65	0,25	0,06

Nearly the same data are encountered in the works of *Behrend-Berg* (2), *Saukov* (17), *Mason* (12), *Sahama* and *Rankama* (14).

For the sake of documentation some analyses of Hungarian rocks are presented.

Lithology	Locality	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Number of analyses
Bauxitic clay	Nagyvázsony	35,7	1,35	—	—	414
Bauxitic clay.....	Zalahaláp Vendekhegy	35,2	1,32	—	—	221
Pyritic clay overlaying bauxite	Izamafor	34,02	1,27	7,20	32,36	2
Carbonaceous clay	Izamafor	17,20	0,97	9,80	47,32	4
Arenaceous clay	Izamafor	10,63	0,87	9,47	64,45	6
Eocene limestone	Izamafor	1,86	0,21	2,20	20,35	2
Weathered dolomite.....	Izamafor	12,01	0,57	19,35	10,49	2
Massive dolomite	Izamafor	0,45	trace	2,40	0,61	2
Massive dolomite	Halimba	0,22	trace	1,70	0,66	6
Red liassic limestone ...	Piszke	0,98	0,10	1,83	6,18	1

By the presented analyses the parallel variation of Ti and Al is doubtlessly revealed. A more striking relation yet was evinced in the course of research on the Eocene sequence of Halimba. Here a gradual transition of limestone into clay marl beginning in the middle and ending in the upper Eocene is observed. The variation of Ti and Al across the transition proceeds exactly as predicted by our hypothesis :

Lithology	Depth in m	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO
Clay marl ..	33	14,50	0,55	17,4
Marl.....	49	14,44	0,50	20,3
Marl.....	66	12,51	0,50	23,8
Lime marl ..	94	7,70	0,50	34,0
Lime marl ..	113	7,04	0,30	34,0
Limestone...	149	1,27	0,15	48,5
Limestone...	185	0,90	0,12	50,0

Consequently, a definite relation between titanium and aluminium valid for every type of sedimentary rock was recognized. The causes of this relationship need further consideration.

The chief geochemical characteristic of sedimentary processes is their almost invariable connection with water. The behaviour of elements in an aqueous solution is determined to a great extent, according to *Goldschmidt*, by their so-called ionic potential. Ionic potential is defined as the quotient of the electric charge and radius of the ion, and it determines the positive charge on the surface unit of the same. Water dipoles are attracted by the elements of ionic potential less than 3, forming together ionic solutions. In case of ionic potential values ranging between 3—12, i. e. of greater surface charge, one hydrogen of the water dipole is repulsed and the charge of the cation is neutralized by the resulting hydroxyl ion. The elements characterized by an ionic potential value of this kind show a tendency to precipitate out of aqueous solution in the form of hydroxydes. In case of an ionic potential larger than 12, the great positive surface charge may cause repulsion of both hydrogens from the water dipole. Consequently, the ions in question form complex anions with oxygen, keeping in solution further along. The less difference there is between the ionic potential values of two elements, the more analogous their behaviour in aqueous medium. The ionic potential values of the more important elements are listed in the table below :

Ionic potential table of elements

Cs ⁺	0,61	evaporites	Sc ³⁺	3,6	hydrolytites
Rb ⁺	0,67		Th ⁴⁺	3,7	
K ⁺	0,75		Ce ⁴⁺	3,9	
Ag ⁺	0,85		Mn ³⁺	4,29	
Na ⁺	1,00		Ti ³⁺	4,35	
Li ⁺	1,30		*) Fe ³⁺	4,48	
Ba ²⁺	1,40	precipitates	*) Zr ⁴⁺	4,59	
Sr ²⁺	1,60		*) V ³⁺	4,62	
Ca ²⁺	1,90		*) Cr ³⁺	4,70	
Mn ²⁺	2,20		*) Al ³⁺	5,25	
Fe ²⁺	2,41		*) Be ²⁺	5,88	
Cu ²⁺	2,41		*) Ti ⁴⁺	6,25	
Co ²⁺	2,44		*) V ⁴⁺	6,55	
La ³⁺	2,50		*) Nb ⁵⁺	7,25	
Bi ³⁺	2,50		*) Mn ⁴⁺	7,70	
Ni ²⁺	2,57		Mo ⁶⁺	9,70	biolites
Mg ²⁺	2,58		Si ⁴⁺	10,0	
Sm ³⁺	2,70		V ⁵⁺	12,5	
Y ³⁺	2,80		P ⁵⁺	14,3	
Zn ²⁺	3,0		B ³⁺	15,0	
			Cr ⁶⁺	17,2	
			S ⁶⁺	17,7	
			Mn ⁷⁺	20,0	
			C ⁴⁺	26,6	
			N ⁵⁺	33,0	

*) Elements enriched in bauxite

According to the table there is but an insignificant ionic potential difference between Al and quadrivalent Ti. In our opinion, the geochemical connection of the two elements can be explained on this basis. Furthermore, the accessory elements enriched in Hungarian bauxite — such as V, Cr, Be, Zr, Mn, — are all occupying positions in the vicinity of Al.

On the basis of ionic potential values, a new classification system of sedimentary rocks was developed. In the table above this classification is also represented, indicating the geochemical-lithological types between the given limits.

The question of association of trivalent and quadrivalent titanium in sedimentary rocks and bauxite was also studied, but only the least number of data concerning this question was accessible. Using up-to-date analytic procedures, the oxidation degree of Ti can only be determined in compounds lacking iron. In presence of iron, almost ubiquitous in sedimentary rocks, the determination can be approximate only [10]. The problem may be solved therefore only by indirect methods. According to the latest investigations by *E. Szádeczky*, titanium appears in sedimentary geophases and consequently in bauxite in its quadrivalent form, as postulated by the valence rule of geochemistry [16]. The same conclusion was arrived at by *Shcherbina*, on the basis of redox potential values in sedimentary geophases. In her opinion both tri- and quadrivalent titanium may occur in the presence of ferrous iron; the presence of ferric iron, however, excludes that of trivalent titanium [17]. On the other hand, iron exists in bauxite almost without exception in the ferric state, as demonstrated by *E. Nemecz* [13]. Considering these facts, the presence of quadrivalent titanium in bauxites appears most probable. Nevertheless, for the definite solution of the problem further research is necessary.

The similarity of ionic potential values cannot be taken for the single cause of the geochemical connection of Al and Ti. The processes of Nature are of a complex character, and results always arise as the consequence of the joint effect of several factors. In the present case the behaviour of the mentioned elements under different pH conditions can be of importance.

In case of acid pH values the precipitation of Ti^{4+} and Al^{3+} occurs at almost the same point. The critical zone for precipitation is between the limit values 3,5—5,0 for both elements. Consequently, the behaviour of Ti and Al is nearly the same in acid solutions, as corroborating our former statement.

The existence of this relation under conditions of acid pH is an interesting fact considering the origin of bauxite, inasmuch as it suggests bauxite formation to have taken place under acid pH conditions.

A further similarity between Ti and Al is encountered in colloidal solutions playing an important part in sedimentary processes. According to investigations, the colloidal solutions of Al, Ti, Fe^3 , Zr and Cr possess a positive charge, whereas the humous and argillaceous colloids together with colloidal solutions of silicic

acid, manganese, and different sulfides are negatively charged. This charge has a very important effect on the precipitation of the colloidal solution. As a matter of fact, the positive colloids of Fe^3 , Zr, Cr and Ti are enriched along with the enrichment of Al.

SUMMARY

1. The average TiO_2 content of the Hungarian bauxites amounts to 2.0%. The average value of the individual occurrences does not differ essentially.
2. On the basis of frequency calculations, the extreme values of TiO_2 content were established at 0.5—3.2%. In exceptional cases values up to 4.5—7% were encountered.
3. The TiO_2 content of Hungarian bauxites is small as compared with foreign occurrences.
4. In foreign localities the average TiO_2 content of lateritic bauxites exceeds that of karstic types. The maximum content of 6—8% is found in the lateritic bauxite of India.
5. In Hungarian bauxites a well defined relation between the quantity of Al and Ti may be stated: the TiO_2 content increases in function of the Al_2O_3 content.
6. There exists a similar relation between the quantity of Fe_2O_3 and TiO_2 but this relation is far more uncertain than the former.
7. According to analysis data of foreign literature, the enrichment of Al_2O_3 varies together with that of TiO_2 .
8. The relation between the content of Al_2O_3 and TiO_2 pointed out in No 5 can be demonstrated for every type of sedimentary rock.
9. The chief cause of this relation is the similar ionic potential of the two elements. The existence of the relation is made possible also by other factors, (such as pH of solution, behaviour in colloidal solution, etc.).

LITERATURE

1. Bateman: Economic Mineral Deposits 1948
2. Behrend—Berg: Chemische Geologie 1935
3. Clarke: The Data of Geochemistry 1920
4. Fox: The Bauxite and Aluminous Laterite Occurrences of India 1923
5. Földváriné: Magyar bauxitfajták ásványos összetételének vizsgálata differenciális termikus elemzéssel (DTA examination of the mineral composition of Hungarian bauxites) (Akadémiai Kiadó, 1952)
6. Gedeon: A magyar bauxit járulékos elegyrészeiről (Of the accessory constituents of Hungarian bauxite) (Magyar Chem. Folyóirat, 1932)
7. Gedeon: A bauxitképződés lehetősége (The possibility of bauxite formation) (Acta Geologica, vol. I. 1—4, 1952)
8. Gedeon: A gánti bauxitlep fedőrétegéről (On the overlaying stratum of the Gánt bauxite deposit) (Földt. Közl., 1932)
9. Gordon and Murata: Minor Element in Arkansas Bauxite (Econ. Geol., 1952)
10. Jakob: Chemische Analyse der Gesteine und silikatischen Mineralien (Basel, 1952)
11. Lapparent: Les bauxites de la France méridionale, 1930
12. Mason: Principles of Geochemistry, 1950
13. Nemező: A bauxitok vasásványai (Iron minerals of bauxite) 1952. (Acta Geologica, vol. II. 3—4, 1954.)
14. Rankama—Sahama: Geochemistry, 1950
15. Szádeczky: Geokémiai irányelvek a nyersanyagkutatásban. (Geochemical principles in prospecting for raw materials) (Földt. Közl. LXXXI, 1951)
16. Szádeczky: Két új geokémiai vegyértékszabály és az elemek geokémiai csoportosítása. (Two new valence rules of geochemistry and the geochemical classification of elements) (Acta Geologica, vol. I. 1—4, 1952)
17. A. A. Сауков: Геохимия 1950
18. Vadász: Bauxitföldtan (Bauxite geology) 1951

ДАННЫЕ К ГЕОХИМИИ ТИТАНА

Дь. Бардоши и С. Л. Бардоши

Резюме

1. Среднее содержание титана в венгерских бокситах по подсчету авторов равно 2.00%. Средние отдельных месторождений почти одинаковы.
2. По данным подсчета частоты установлено, что преобладающее большинство TiO_2 варьируется между граничными процентами 0,5–3,2%. В нескольких исключительных случаях содержание TiO_2 в бокситах достигает 4, 5 или 7%-ов.
3. Содержание титана в венгерских бокситах немного ниже, чем в иностранных бокситах.
4. Бокситовые месторождения латеритового происхождения содержат больше, чем месторождения карстового происхождения.
5. В венгерских бокситах можно установить закономерное соотношение между Al_2O_3 и TiO_2 : параллельно с повышением содержания Al_2O_3 нарастает и TiO_2 .
6. Сходное соотношение имеется и между Fe_2O_3 и TiO_2 , но не в каждом случае.
7. По данным обработанной литературы при латеритизации возникает обогащение TiO_2 параллельно с обогащением Al_2O_3 .
8. Во всех осадочных породах можно установить это соотношение.
9. Причиной этого соотношения авторы считают сходство ионного потенциала, растворимости при различных значениях и в коллоидных растворах.

СЖИМАЕМОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ

Л. ЭДЪЕД

Университет им. Л. Этвеш г. Будапешт

Доклад прочитанный 9-го апреля 1953 г. на сессии
Академии Наук Венгрии

Эмпирически было установлено, что относительное изменение объема твердых тел является функцией давления

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \varphi(p)$$

Если разложим эту аналогическую функцию в ряд Тейлора и пренебрегаем членами высшего порядка, то получим следующее приближительное соотношение :

$$-\frac{\Delta V}{V_0} = a \cdot p - b \cdot p^2$$

Величина сжимаемости определяется из уравнения

$$\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = a - 2bp$$

Как видно, начальное значение сжимаемости определяется первым коэффициентом предыдущего разложения. По предположению Т. В. Ричардса величина сжимаемости элементов должна быть периодической функцией атомных весов.

Прилагаемый рисунок (Рис. 1.) изображает логарифмы начальной сжимаемости элементов известной сжимаемости, как функцию их атомных номеров. Периодичность этой диаграммы вполне ясна.

Сильно бросается в глаза сходство этой кривой с диаграммой атомных объемов. (Рис. 2.) Для более полного выяснения их связи мы изобразили величины атомных объемов как функцию начальной сжимаемости в двухкратной, логарифмической системе координат. На диаграмме, полученной таким путем (Рис. 3), видно, что, как правило, большие значения сжимаемости принадлежат элементам с большим атомным объемом. Точнее — сжимаемость элементов одного и того же главного квантового числа линейно зависит от логарифма соответствующего атомного объема. Сжимаемость является

касательной функцией атомного объема. Прямые, выражающие линейность этой зависимости, параллельны (это значит, что их соотношение выражимо одной и той же степенью для всех элементов). Максимальный расброс наблюдается при главном квантовом числе $n = 4$. Здесь и параллельность не вполне ясна (пунктирная линия). Сидерофильные элементы —

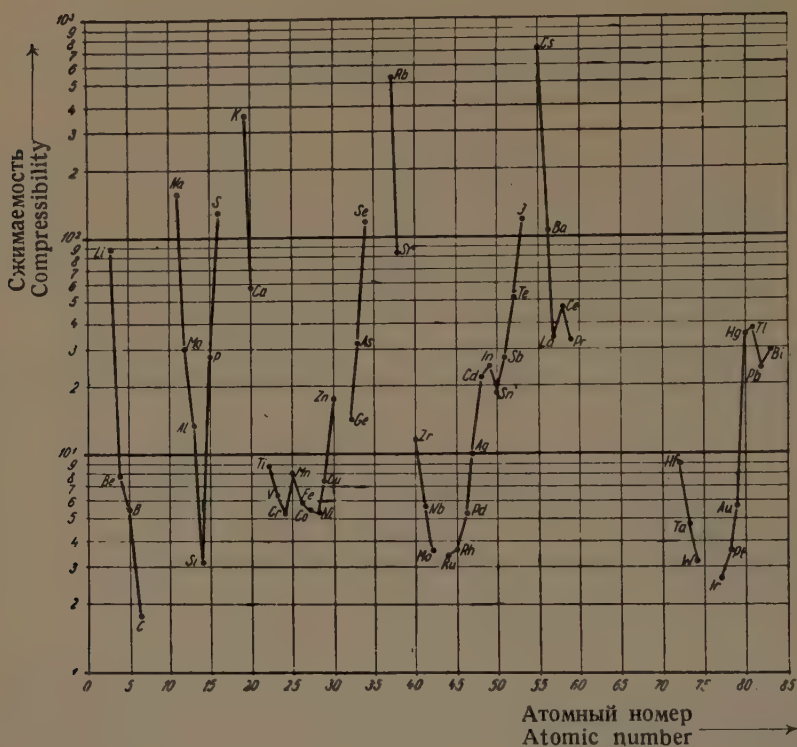
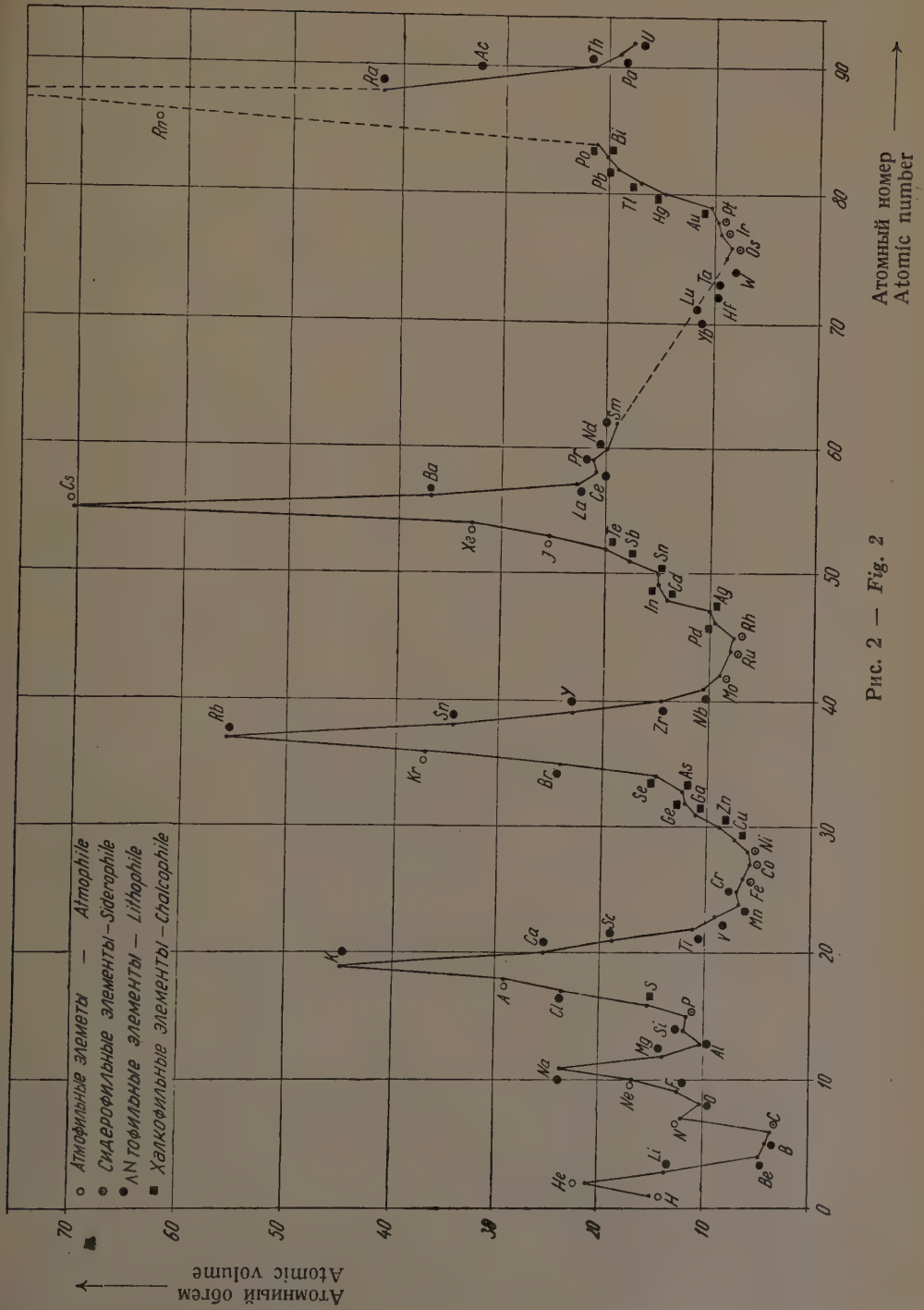


Рис. 1 — Fig. 1

элементы с наименьшими атомными объемами и сжимаемостью — располагаются на левой стороне диаграммы. Полагая полную плотность электронов равной $\frac{n-1}{V} = S_k$, где V — величина атомного объема и « n » — главное квантовое число, то, учитывая вышесказанные о сжимаемости, можем утверждать, что сжимаемость является монотонной функцией обратной величины полной плотности электронов.

Вышеприведенная закономерность дает нам возможность предать с достаточной точностью начальную сжимаемость целого ряда элементов, атомный объем которых известен. Так станет возможным определять начальную сжимаемость даже для благородных газов.



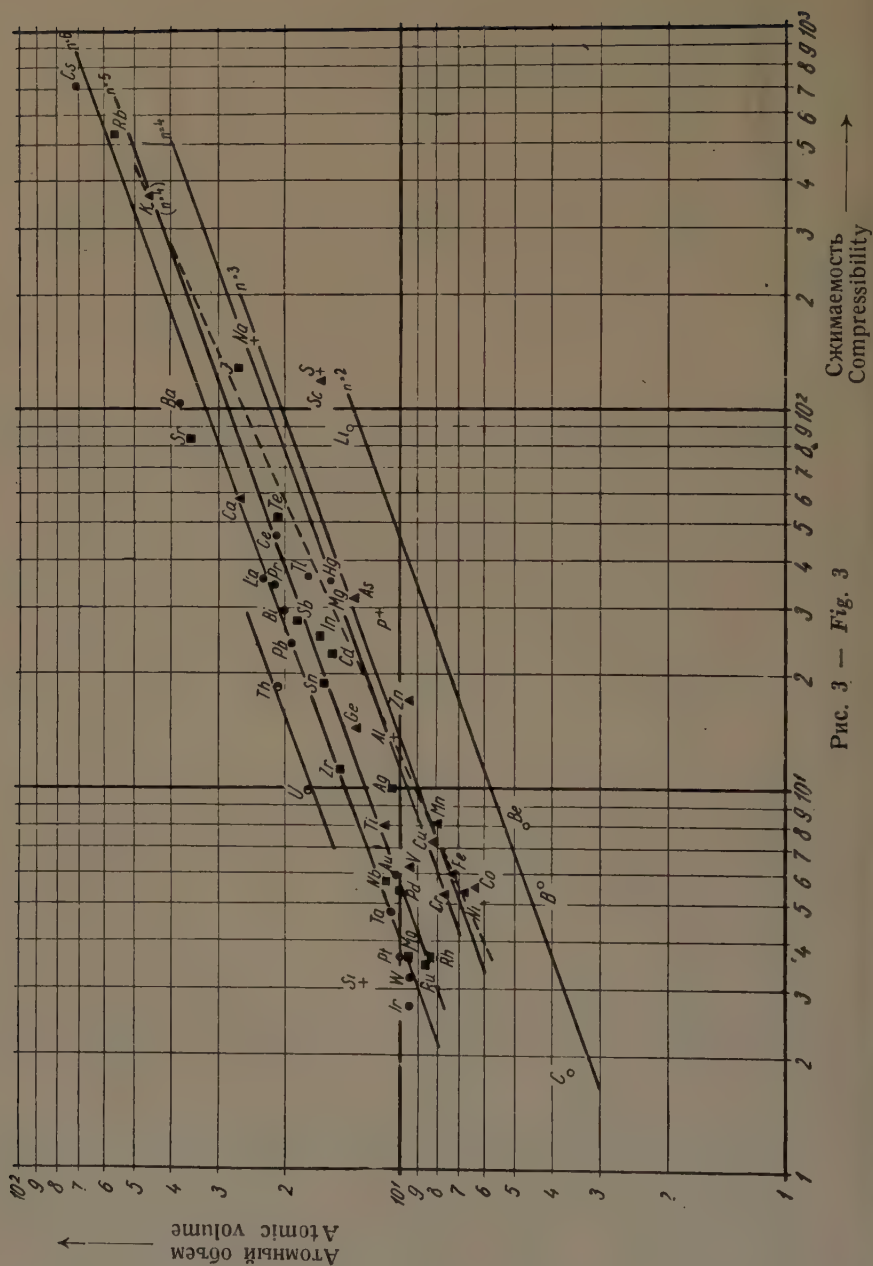


Рис. 3 — Fig. 3

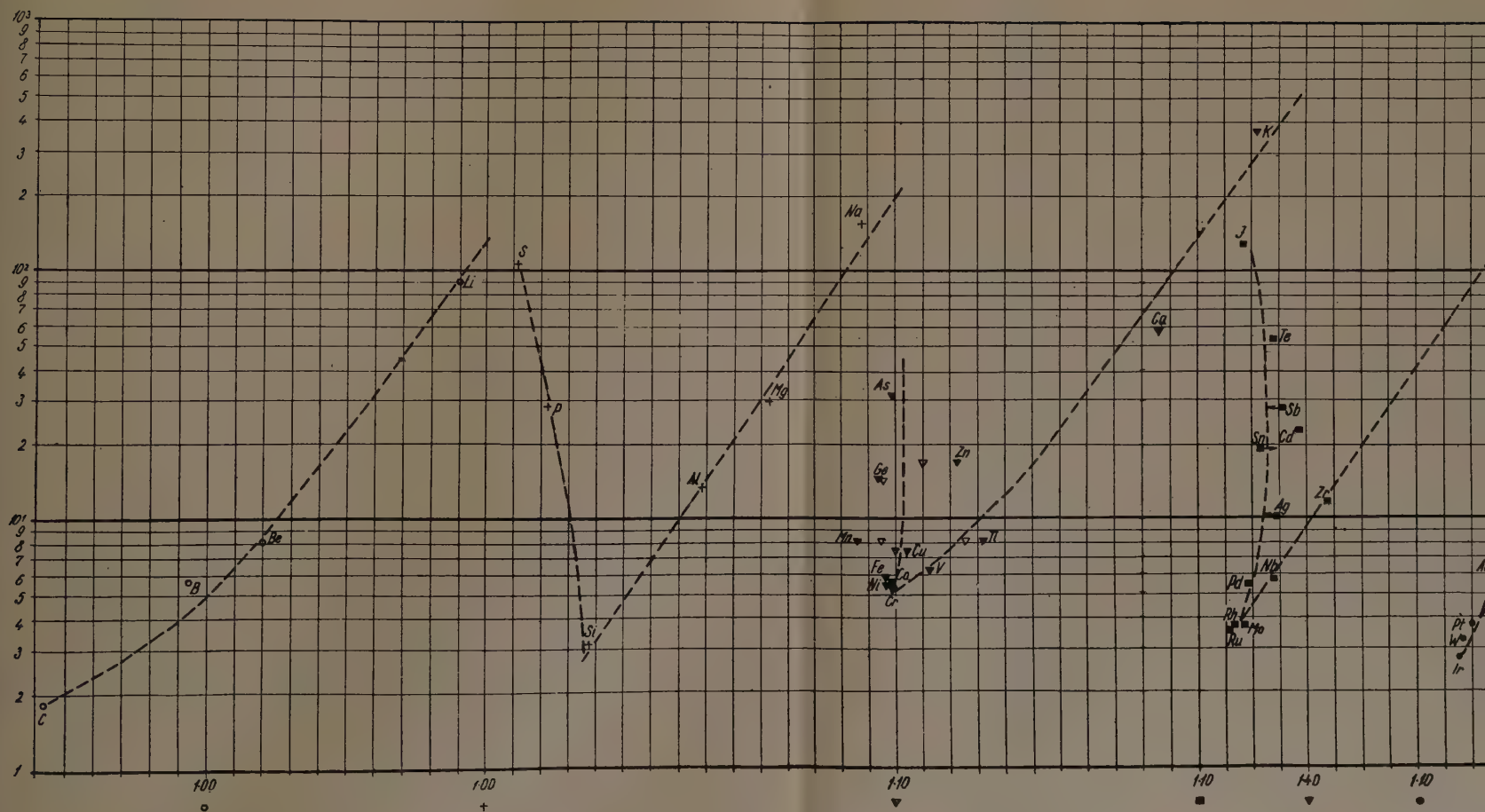


Рис. 4 -- Fig. 4

Логарифм а
Logarithm o

В приложенной таблице, кроме данных, полученных из измерений нанесены как и интерполированные так и экстраполированные значения еще нескольких элементов, среди них и благородных газов. Полученные данные наглядно показывают, что сжимаемость благородных газов меньше, чем сжимаемость соседних с ними щелочных металлов, в противоположность мнению Бриджмена (2); однако она большая, чем начальная сжимаемость щелочей того же главного квантового числа.

Нанесем логарифмы начальной сжимаемости, как функцию логарифма атомного радиуса для каждого главного квантового числа. Таким образом получим диаграммы *a, b, c, d, e* рис. 4. (Рисунки содержат и некоторые поправки. Если наносить отдельные атомные радиусы соответственно отдельным местам в функции возрастающей системы, то увидим некоторые разрывы на этих кривых. Так, например, не помещается *Sc* в правильном ряду, так же выскочат *Tl, Pb* и *Bi*. Не обстоит дело иначе и с *Ir, Sr* и *Mn*. Внесем поправки к этим не уложившимся в системе значениям, в виде соотношения $\beta = \psi [r]$. В диаграмме атомного радиуса существуют и поразительные разрывы, наблюдаемые в конце каждого периода — это атомные радиусы благородных газов.)

В этой диаграмме можно наблюдать следующие закономерности: правая, почти линейная ветвь функции сжимаемости атомного радиуса содержит литофильные элементы. В то время, когда левая ветвь содержит халкофильные элементы, сидерофильные элементы находятся в стыку ветвей. Литофильная ветвь содержит почти исключительно элементы, кристаллизующиеся в правильной системе. В той же правильной системе кристаллизуются элементы халкофильной ветви, находящиеся близко к литофильной ветви.

Однако большая часть халкофильной ветви не кристаллизуется по правильной системе.

Кристаллическое строение *Mn*, кажущееся исключением, показывает несколько вариаций. То обстоятельство, что он отошел от литофильной ветви, объясняется неточным определением его атомного радиуса. При неизменной величине атомного радиуса значение сжимаемости уменьшается с увеличением главных квантовых чисел.

Таблица
Table

Главное квант. число Princ. quantum number	Атомный номер Atomic number	Элемент Element	Атомный объем Atomic volume	Исходная величина сжимаемости Initial compr.	Экстрапол. исходная величина сжимаемости Extrapol. init. compr.	Атомный радиус Atomic radius
n = 1	1	H	15,0			1,54
	2	He	21,8			1,45
n = 2	3	Li	13,4	88,9		1,52
	4	Be	4,7	7,95		1,12
	5	B	4,3	5,58		0,97
	6	C	3,6	1,8		0,77
	7	N	12,4			0,71
	8	O	10,2			0,60
	9	F	12,3			0,64
	10	Ne	17,5			1,60
n = 3	11	Na	24,0	159,3		1,86
	12	Mg	14,5	30,08		1,60
	13	Al	10,2	13,65		1,43
	14	Si	12,4	3,1		1,17
	15	P	11,2	(28,8)		1,10
	16	S	16,0	(125,0)		1,04
	17	Cl	24,2			1,07
	18	A	29,6		280	1,91
n = 4	19	K	45,1	363,5		2,31
	20	Ca	26,0	58,0		1,96
	21	Sc	19,1	—	54—66	1,51
	22	Ti	10,9	8,09		1,46
	23	V	9,4	6,17		1,30
	24	Cr	7,6	5,25		1,25
	25	Mn	7,9	8,03		1,18
	26	Fe	7,2	5,95		1,24
	27	Co	6,4	5,46		1,25
	28	Ni	6,7	5,35		1,24
	29	Cu	8,0	7,29		1,28
	30	Zn	9,3	16,93		1,33
	31	Ga	11,0	—	15,0	1,22
	32	Ge	12,9	14,35		1,22

Главное квант. число Princ. quantum number	Атомный номер Atomic number	Элемент Element	Атомный объем Atomic volume	Исходная величина сжимаемости Initial compr.	Экстрапол. исходная величина сжимаемости Extrapol. init. compr.	Атомный радиус Atomic radius
n = 4	33	As	13,0	31,6	250—440	1,25
	34	Se	16,0	(119,0)		1,16
	35	Br	25,1			1,19
	36	Kr	38,0			2,01
n = 5	37	Rb	55,8	530,0	56,0	2,43
	38	Sr	35,2	82,78		2,15
	39	Y	23,0	—		1,81
	40	Zr	15,2	11,15		1,56
	41	Nb	10,9	5,70		1,43
	42	Mo	9,5	3,63		1,36
	43	Ma	—	—		—
	44	Ru	8,6	3,48		1,33
	45	Rh	8,3	3,64		1,34
	46	Pd	9,9	5,34		1,37
	47	Ag	10,2	10,02		1,44
	48	Cd	14,8	22,5		1,49
	49	In	15,7	25,0		1,67
	50	Sn	15,7	19,09		1,40
	51	Sb	18,3	27,48		1,45
	52	Te	20,1	51,78		1,43
	53	J	26,1	127,0		1,36
	54	Xe	33,5	—	160,0	2,20
n = 6	55	Cs	70,6	710,0	3,2 2,8	2,62
	56	Ba	37,6	103,9		2,17
	57	La	22,7	35,78		1,87
	58	Ce	20,7	46,49		1,82
	59	Pr	21,1	34,5		1,82
	72	Hf	—	—		1,58
	73	Ta	10,5	4,84		1,43
	74	W	9,4	3,20		1,36
	75	Re	9,2	—		0,56
	76	Os	8,8	—		1,35
	77	Ir	9,5	2,69		1,35

Главное квант. число Princ. quantum number	Атомный номер Atomic number	Элемент Element	Атомный объем Atomic volume	Исходная величина сжимаемости Initial compr.	Экстрапол. исходная величина сжимаемости Extrapol. init. compr.	Атомный радиус Atomic radius
n = 6	78	Pt	9,7	3,63		1,38
	79	Au	10,2	5,84		1,44
	80	Hg	15,0	35,0		1,50
	81	Tl	17,2	35,5		1,70
	82	Pb	19,2	24,15		1,75
	83	Bi	20,0	29,70		1,55
	84	Po	20,8		30,0	
	85					
	86	Em				
n = 7	87					
	88					
	89					
	90	Th	20,9	18,50		1,80
	91					
	92	U	17,6	9,81		1,38

ON THE COMPRESSIBILITY OF ELEMENTS

by

L. EGYED

University Lorand Eötvös, Budapest

Lecture delivered at the Hungarian Academy of Sciences. April 9, 1953

The relative volume change of solids, $\frac{\Delta V}{V_0} = \varphi(p)$, as shown by experience, is a function of pressure. Expanding this analytical function into a Taylor series, and neglecting members of higher order, the approximate expression

$$-\frac{\Delta V}{V_0} = ap - bp^2$$

results. The value of compressibility is defined by the equation

$$\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = a - 2bp.$$

Consequently, the value of initial compressibility is determined by the first coefficient of the former Taylor series. It was stated by *T. W. Richards* (1) that in his opinion the compressibility of elements is necessarily a function of atomic weight.

In the adjacent diagram (Fig. 1) the logarithm of the initial compressibility of the elements of known compressibility is plotted *versus* atomic number, and the periodicity postulated is clearly evident.

The similarity of this diagram and the diagram of atomic volumes (Fig. 2) is very remarkable. To obtain a more exact relation, atomic volumes were plotted *versus* initial compressibility, using logarithmic coordinates. The diagram obtained (Fig. 3) shows that greater atomic volumes are generally connected with a greater initial compressibility. Moreover, a linear relation exists between the logarithm of the compressibility and the atomic volume of the elements of the same principal quantum number. The compressibility is, consequently, a function of some power of the atomic volume. The straight lines, expressing the linearity of the logarithm functions, are parallel to each other, consequently the relation is expressed by the same power in the case of each principal quantum number. The greatest scattering of values is observed at principal quantum number 4. Here the parallelity of the line is not evident, either (dashed line).

The siderophile elements, as those with the smallest atomic compressibility and atomic volume, are found on the left side of the diagram. Designating the number $\frac{n-1}{V} = d_c$ as the complete electron density, where V equals the atomic volume, and n the principal quantum number, we can state that the compressibility of the atom is a monotone function of the reciprocal of complete electron density. By the above relation it is possible to determine approximately the initial compressibility of elements of known atomic volume. So for instance the determination of the initial compressibility of inert gases can be done.

In the adjacent table some extra- and intrapolated initial compressibility values of some elements, mostly inert gases, are represented beside the values measured. These data show that the compressibility of inert gases is somewhat smaller than that of the neighbouring alkali metals, contrary to *Bridgman's* opinion concerning this question, (2) but, on the other hand, it is greater than the critical compressibility of alkali metals of the same principal quantum number. If the logarithm of initial compressibility is plotted *versus* the logarithm of atomic radii for each principal quantum number, the diagram 4 a, b, c, d, e results. (Fig. 4) (The values of this diagram were subjected to some corrections. For, if the atomic radii are plotted *versus* atomic number, some discrepancies are observed in the resulting diagram. Incongruent points of this kind occur at Sc, further at Tl, Pb, Bi, and finally at Ir, Sr, Mn. These values were corrected in the relation $\beta = \varphi(v)$. There is another remarkable discrepancy in the diagram of atomic radii occurring at the end of each period, i. e. at the atomic radii of inert gases.)

Out of this diagram the following relations are deduced: The almost linear right side of the function of compressibility *versus* atomic radius contains the lithophile elements. On the left side the chalcophile elements are situated, whereas the siderophile elements occur at the meeting point of the two branches.

The lithophile branch contains elements crystallizing almost without exception in the cubic system. The elements of the chalcophile branch situated in the vicinity of the lithophile branch also crystallize in the cubic system. Most of the chalcophile elements, however, crystallize in systems other than cubic.

The crystal structure of the seemingly exceptional Mn possesses several modifications, and its deviation from the lithophile branch may perhaps be caused by the uncertain determination of its atomic radius.

The value of compressibility, supposing equal atomic radii, diminishes with the increase of the principal quantum number.

LITERATURE

1. *Bridgman* : The physics of high pressure. London, 1949. p. 159.
2. *Bridgman* : *ibid.* p. 165.

NEUE GRUNDSÄTZLICHE GESICHTSPUNKTE ZUR THEORIE UND PRAXIS DER DIFFERENTIAL- THERMOANALYSE

Von

M. FÖLDVÁRI-VOGL und B. KLIBURSZKY

Ungarische Geologische Anstalt, Budapest

Vorgetragen in der Sitzung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften in Budapest
am 10. Dezember 1952

In den letzten 10 bis 15 Jahren hat sich das Anwendungsgebiet der Differentialthermoanalyse (D.T.A.) ständig ausgebreitet, so dass sie sich heute nicht mehr ausschliesslich auf das Gebiet der Mineralogie beschränkt, sondern gleicherweise in der organischen und anorganischen Chemie sowie bei der Bestimmung der kalorischen Werte herangezogen wird.

Die Tatsache jedoch, dass die Ergebnisse selbst zweier gleichförmig gebauter thermischer Apparate nicht direkt miteinander vergleichbar sind, sowie der Umstand, dass die Resultate der einzelnen Forscher nicht nur nicht miteinander übereinstimmen, sondern oft auch geradezu einander widersprechen, wies darauf hin, dass weder das Prinzip des Mechanismus des Apparates noch das des thermischen Prozesses genügend geklärt war. Wenn man nämlich den Zweck des Apparates bestimmt und die Wirkungsweise seines Mechanismus prinzipiell klarstellt, dann wird man auch richtige Grundsätze für den Bau des Apparates und eine Erklärung für die bisher festgestellten Abweichungen und Widersprüche erhalten.

Auf Anregung von Prof. Szádeczky versuchten die Ungarische Geologische Anstalt und die Geochemische Forschungsgruppe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften in kollektiver Arbeit diese prinzipiellen Fragen zu klären. Als Ergebnis dieser Arbeit darf nun festgestellt werden, dass es gelungen ist, für mehrere Einzelheiten dieses Prozesses eine beruhigende Erklärung zu finden, deren Richtigkeit auch experimentell bestätigt werden konnte.

Das Prinzip der meisten D.T.A.-Apparate besteht darin, dass sich in einem sich mit gleichmässiger Geschwindigkeit erhitzenden Probebehälterblock zumindest drei Bohrungen befinden; in zwei von diesen Bohrungen wird ein inertes Material eingebracht (das sich trotz der Temperaturerhöhung nicht verändert), während in die dritte Bohrung die zu untersuchende Probe gelangt. In allen drei Bohrungen befinden sich Thermoelemente, die eine der Temperatur proportionale Spannung geben (vgl. Abb. 1). Am Instrument des in der 1. Bohrung befindlichen Thermoelementes Th_1 wird die jeweilige Temperatur des dort befindlichen inerten Materials abgelesen, während die Thermoelemente

Th_2 und Th_3 einander gegenübergeschaltet sind und die Temperaturdifferenz der beiden Materialien in einem Galvanometer anzeigen.

So einfach dieses Prinzip auch aussieht, so viele Schwierigkeiten ergeben sich aus ihm. Das Thermoelement Th_1 zeigt nämlich nicht die Temperatur der Probe selbst an, sondern das Temperaturintervall, innerhalb dessen der Zerfall des Materials eingetreten ist. Diese Lösung ist unrichtig — obgleich die meisten Forscher gerade diese gewählt und verwirklicht haben —, weshalb dann auch die Ergebnisse voneinander abweichen und sich widersprechen. Ein solcher Widerspruch besteht z. B. darin, dass bei der Bauxitbestimmung laut ein-

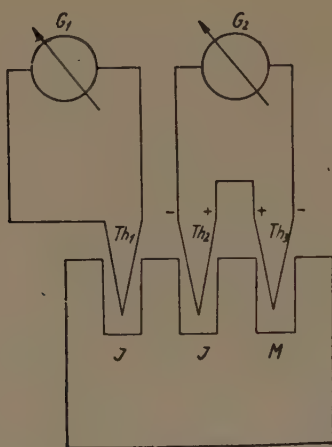


Abb. 1

zelnen Forschern zuerst die Spitze des Diaspors auftritt, laut anderen die des Böhmits, obwohl zwischen den beiden Spitzen ein Unterschied von rund 30°C vorhanden ist. Der hauptsächliche Grund für die allgemeine Verbreitung dieser unrichtigen Lösung dürfte vielleicht darin zu suchen sein, dass sich schaltungstechnisch keine andere Lösung ergab. Die Forscher waren bestrebt, zumindest die Aussenfaktoren reproduzierbar zu gestalten. So schenkten sie der gleichmässigen Pulverisierung des Materials und der gleichmässigen Erhöhung der Temperatur sowie der thermischen Symmetrie der Apparatanordnung grosse Aufmerksamkeit. Dadurch erreichten sie auch tatsächlich, dass sie zumindest die Streuung der Resultate genau fixieren konnten. Bezüglich der Erhitzungsgeschwindigkeit erwies sich in der Praxis eine Erhöhung um 10°C je Minute als am günstigsten. Später soll gezeigt werden, dass dies auch prinzipiell ein richtiger Wert ist.

Zuerst wurde von den Verfassern der vorliegenden Arbeit versucht, den sich in den Bohrungen während der Erhitzung abspielenden Prozess klarzulegen und festzustellen, inwieweit die Instrumente diesen Prozess auch widerspiegeln.

Trägt man in ein Koordinatensystem die Temperaturerhöhung des in den Ofen gestellten Probebehälterblocks als Funktion der Zeit auf, so erhält man die in Abb. 2 mit X bezeichnete Gerade. Die Temperatur der inerten Materialien wird sich parallel zur Temperatur des Probebehälters erhöhen. Natürlich ist dies nur eine erste Näherung und eine Vereinfachung der sich abspielenden Prozesse, da man ja eigentlich an Stelle von Geraden stets aufeinanderfolgende Teile exponentieller Kurven erhält, was selbst dann der Fall ist, wenn man die Temperaturerhöhung mit einem Programmkontrollapparat konstant hält.

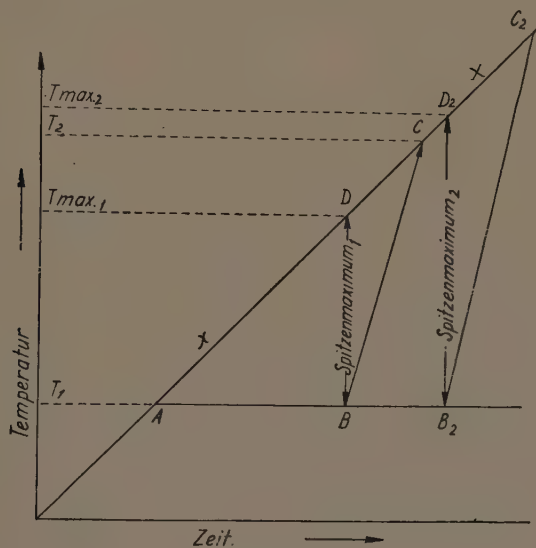


Abb. 2

Nun sei betrachtet, was in der Bohrung vor sich geht, in der sich das mit der Temperaturerhöhung zerfallende oder sich verändernde Material befindet. Bis zu dem Punkte A , bis zu welchem keinerlei Veränderung im Material stattfindet, erhöht sich die Temperatur des Musters gleichfalls parallel zur Geraden X . Setzt man nun beim Punkte A eine endotherme Reaktion voraus, so erhöht sich infolge der Veränderung des Materials seine Temperatur nicht weiter, da die eintreffende Wärme durch den Wärmeabsorptionsprozess verbraucht wird. Dies bedeutet also, dass wenn man die Temperatur im Material selbst feststellte, die Temperaturerhöhung vom Punkte A angefangen stehen bleiben würde. In Abb. 2 wird dies durch die Waagerechte AB angezeigt. Die Strecke AB wird nur in zwei Fällen auch tatsächlich waagrecht sein, u. zw. erstens dann, wenn sich ein Prozess abspielt, der nicht durch die Korngrösse des Materials beeinflusst wird, wie z. B. die allotropen Umwandlungen, und zweitens im Falle, dass das zu untersuchende Material eine vollständig homogene

Korngrösse aufweist. Wenn die Korngrösse nicht homogen ist — und sie ist es im allgemeinen nicht, da man ja auch durch Sieben in der Regel nur die maximale Korngrösse regulieren kann —, dann wird die Temperaturveränderung während des Prozesses anstatt durch die Gerade AB durch die in Abb. 4 aufgetragene schiefe Gerade $A'B'$ dargestellt.

Beim Erreichen des Punktes B bzw. B' , wenn der mit der Wärmeabsorption verbundene Prozess zu Ende geht, dient die zum Material gelangende Wärmeenergie nur mehr dazu, das Material auf die inzwischen im Block angestiegene höhere Temperatur zu erhitzen (die Gerade BC). Nach Erreichen des Punktes C steigt, wenn keine andere Veränderung eintritt, die Temperatur in allen drei Bohrungen wieder parallel an.

Es sei nun untersucht, was die Instrumente während des Prozesses anzeigen. Das an das Thermoelement Th_1 angeschlossene Galvanometer G_1 gibt die Gerade X an. Das Thermoelement Th_2 würde gleichfalls die Gerade X reproduzieren, während das Thermoelement Th_3 gleichzeitig damit nur bis zum Punkte A parallel zur Geraden X gehen und danach die Strecke ABC anzeigen würde. Das Galvanometer G_2 , das zwischen die gegengeschalteten Thermoelemente Th_2 und Th_3 geschaltet ist, wird also die Temperaturdifferenz der in den zwei Bohrungen befindlichen Materialien geben. Die Grösse des jeweiligen Ausschlages des Galvanometers G_2 lässt sich aus der Abbildung ermitteln, wenn man die Gerade X mit der Kurve ABC durch Geraden verbindet, die parallel zur Koordinate der Temperatur verlaufen. Dies gibt die sogenannte Spitze der D.T.A.-Kurve, deren Fläche — wenn man die gleichen Erhitzungsverhältnisse annimmt — wie aus der Abbildung ersichtlich, der Menge des die Spitze hervorrufenden Materials proportional ist.

Die Forscher haben bisher in völlig übereinstimmender Weise die vom Thermoelement Th_1 gemessene Temperatur als die Umwandlungstemperatur des Materials angegeben, die dann abgelesen wurde, als das Galvanometer G_2 das Spitzenmaximum T_{max} anzeigte. Dies war natürlich keine charakteristische Angabe, da ja die Spitze in keinerlei Beziehung zur Temperatur des inerten Materials steht und da die am Thermoelement Th_1 abgelesene Temperatur nicht die Temperatur ist, bei welcher der Zerfall eintritt, sondern eine unbedingt höhere Temperatur, wie dies auch aus Abb. 2 ersichtlich ist. Um einen groben Vergleich zu gebrauchen, ähnelte die bisherige Methode jemandem, der die Temperatur des Wassers so zu bestimmen versuchte, dass er mit einem Thermometer die Temperatur der Gefässwand mass. Der Grund, dass diese Lösung gewählt wurde, bestand darin, dass, abgesehen von einigen unrichtigen Versuchen, nicht eine Ausführung verwirklicht werden konnte, bei der dasselbe Thermoelement, das in das zu untersuchende Material gesteckt wird, gleichzeitig sowohl die Temperatur des Materials misst als auch die nötige Spannung für das Differentialgalvanometer liefert. Barshad [1] z. B. erkannte die Bedeutung einer Messung der Temperatur im zerfallenden Material selbst, weshalb

er auch in die Bohrung unter und über das zu prüfende Muster zwei verschiedene Materialien von bekannter Umwandlungstemperatur einbrachte und so die tatsächliche Zerfallstemperatur auf einen Bereich zwischen zwei sicheren Grenzen beschränkte.

Aus den Erwägungen ergab es sich somit klar und deutlich, dass der richtige Weg dann eingeschlagen wird, wenn man die jeweilige Temperatur auch im zu prüfenden Material misst.

Es wurde nun versucht, dieses Prinzip mit einem neuen Apparat — der von den Verfassern im November 1952 fertiggestellt wurde und der seither ständig benutzt wird — zu verwirklichen. Ausser dieser grundsätzlichen Änderung ging das Bestreben beim Bau des Apparates auch dahin, die Erzielung anderer praktischer Vorteile sicherzustellen.

Ähnlich wie jeder D.T.A.-Apparat besteht auch die neu konstruierte Einrichtung aus drei wesentlichen Teilen: 1. aus dem Ofen und aus der den Heizstrom des Ofens regulierenden Einrichtung, 2. aus dem Block zur Aufnahme der Materialproben, aus den Thermoelementen und den zu ihnen gehörigen Messinstrumenten und 3. aus der Registriervorrichtung.

Beim Bau des Ofens wurde von folgender grundsätzlichen Überlegung ausgegangen. Die gleichmässige Regulierung der vorgeschriebenen, verhältnismässig schnellen Temperaturzunahme lässt sich nur dann sicherstellen, wenn die Temperatur des Ofens rasch auf die Veränderung des Regulators reagiert. Dies kann prinzipiell dadurch verwirklicht werden, dass man die Wärmekapazität des Ofens im Gegensatz zu den bisher üblichen Ofenausführungen senkt. Zu diesem Zwecke wird der mit Porzellanperlen isolierte Heizdraht auf die Innenfläche eines Rohres aus keramischem Material gewickelt. Hierdurch wird erreicht, dass der Heizdraht seine Hitze unmittelbar auf den Probebehälter ausstrahlt, so dass die Temperatur im Probebehälter der jeweiligen Regulierung des Ofenstromes binnen 1–2 Minuten folgt. Auf diese Weise kann das vorgeschriebene Programm während der Erhitzung mit einer Abweichung von etwa 10°C eingehalten werden. Ein grosser Vorteil dieser Heizkörperform besteht darin, dass der Temperaturgradient zwischen dem Heizkörper und dem Probebehälter gering ist, d. h. nur etwa $50\text{--}60^{\circ}\text{C je cm}$ beträgt. Hiermit geht auch der praktische Vorteil Hand in Hand, dass der Heizdraht zur Erreichung der im Block gewünschten Temperatur nicht überflüssigerweise überhitzt werden muss, was eine lange Lebensdauer des Ofens gewährleistet.

Der Innendurchmesser des im Ofen verwendeten keramischen Rohres betrug ungefähr 70 mm, der Durchmesser des Heizdrahtes, Marke »Kantál A«, 0,7 mm und die maximale Leistung 450 W (im Gegensatz zu den bisher üblichen 1–2 kW). Der Ofen wird bei Beginn der Messung senkrecht über den die Probe enthaltenden Block gestülpt, so dass der Block in die Mitte des Heizraumes zu liegen kommt. Die gleichmässige Erhitzung des Ofens wurde durch

Auch beim Einbau des Probebehälterblockes wurden neue praktische Gesichtspunkte berücksichtigt. Es wurde nämlich darauf geachtet, dass zur zentralen, stets wiederholbaren Befestigung des Blockes kein neues Bauelement in den Innenraum des Ofens eingeführt werde, um eine Erhöhung der Wärmekapazität des Systems, d. h. seiner thermischen Trägheit zu vermeiden. Zur Fixierung des Blockes *B* dienen die Isolationsteile aus Porzellan der Thermoelemente Th_1 und Th_2 , welche wiederum ausserhalb des Erhitzungsraumes des Ofens, gegen Hitzekorrosion geschützt befestigt sind (vgl. Abb. 4).

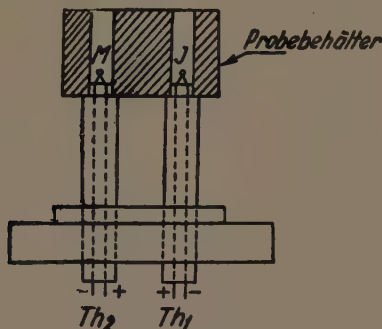


Abb. 4

Dadurch, dass die Porzellanteile der Thermoelemente in der Bohrung des Probebehälterblockes angeordnet sind, stehen auch die Thermoelemente genau in der Mitte der Bohrung, was für die Reproduzierbarkeit der Messungen wesentlich ist. Ein weiterer Vorteil der hier beschriebenen Lösung besteht darin, dass wegen der symmetrischen Anordnung der beiden Bohrungen die infolge der Hitzekorrosion eintretende Formänderung des Blockes die Messung nicht beeinflusst.

Die Registriervorrichtung zeigt den üblichen Aufbau, nämlich eine von einem Motor angetriebene Walze, auf der ein lichtempfindliches Papier befestigt ist. Auf diesem wird der vom Spiegel des Galvanometers reflektierte Lichtstrahl registriert.

Es ist nun offenkundig, dass durch die Tatsache, dass die Temperatur in der Probe selbst gemessen wird, das wirkliche Temperaturintervall des Zerfalls angegeben werden kann (die zu den Punkten *A* und *B'* gehörigen Temperaturwerte in Abb. 5). Wenn es sich um eine von der Korngrösse unabhängige Veränderung handelt, oder aber das Material von völlig homogener Korngrösse ist, so kann der Zerfallprozess anstatt durch das Temperaturintervall durch eine einzige Temperaturangabe charakterisiert werden T_1 (in Abb. 2). Es ist auch offenbar, dass die untere Temperaturgrenze eines Zerfallprozesses stets von der kleinsten vorhandenen Korngrösse beeinflusst wird und dass die Steilheit der

Geraden AB' (Abb. 5) von der weiteren Verteilung der Korngrößen und die Länge der Strecke AB' von der Menge des Materials abhängen. Das Quadrat der Länge AB bzw. die ihr proportionale Fläche des Dreiecks ABC (Abb. 2) ist das Mass für die Menge des betreffenden Materials. In Abb. 2 stellt das Dreieck AB_2C_2 ein zu einer grösseren Materialmenge gehöriges Dreieck dar. Dem maximalen Ausschlag des an das Differentialthermoelement geschalteten Galvanometers

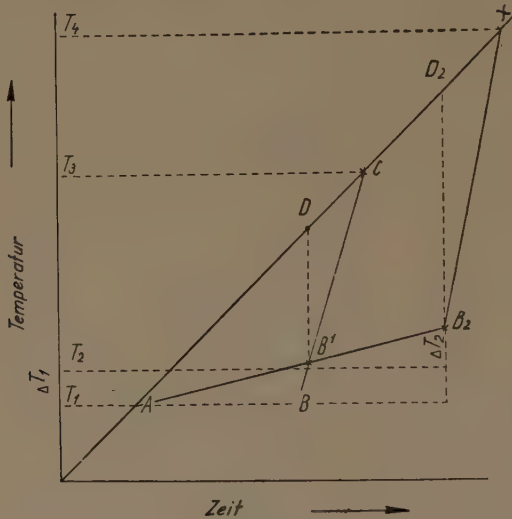


Abb. 5

G_2 entspricht die Strecke BD , bzw. bei grösseren Materialmengen die Strecke B_2D_2 . Jetzt ist ein Punkt in den Erörterungen erreicht, wo eine bisher allgemein bekannte, auch von den Verfassern an ihrem alten Apparate dauernd beobachtete Erscheinung erklärt werden kann.

Die Erfahrung zeigte nämlich, dass bei der Aufnahme von D.T.A.-Kurven von zunehmenden Materialmengen sich die endothermen Spitzenmaxima der Kurven bei der üblichen Darstellungsmethode stets gegen die höheren Temperaturen verschoben [2]. Wie aus Abb. 2 deutlich ersichtlich, war dies eine Folge davon, dass wenn man die jeweilige Temperatur nicht in der Probe selbst, sondern längs der Kurve X mass, bei kleineren Materialmengen als Kurvenmaximum die Temperatur T_{\max} und bei grösseren Materialmengen die Temperatur $T_{\max 2}$ angegeben wurde. Wenn dagegen das Spitzenmaximum im Material selbst gemessen wird, so bezeichnet im idealen Falle die Temperatur T_1 bei jeder Materialmenge gleicherweise den Anfang als auch das Maximum der Spitze. Bei heterogenen Korngrößen (Abb. 5) wird man auch mit der neuen Messmethode eine von der Materialmenge abhängige Zunahme des Spitzenmaximums feststellen können. Es ist dies der aus Abb. 5 ersichtliche Wert ΔT_2 , der jedoch

wesentlich kleiner ist als die bisherigen Verschiebungen des Maximums. Während nämlich nach den Literaturangaben bisher die Verschiebung des Spitzenmaximums selbst bis zu 50–60° C betragen konnte, veränderte sich nach den neuen Messungen der Wert ΔT_2 höchstens um 10–15° C. Die mit dem neuen Apparat durchgeführten zahlreichen Bestimmungen erbrachten auch eine experimentelle Bestätigung der theoretischen Überlegungen. Die Spitzenmaxima waren entsprechend dem dargelegten Prinzip um 10–20° C geringer als bei dem nach dem alten, bekannten Prinzip funktionierenden Apparat, es verbesserte sich die Reproduzierbarkeit der D.T.A. in bedeutendem Ausmass und die von der Materialmenge abhängige Verschiebung der Maximaltemperaturen nahm beträchtlich ab.

Die Bestimmung der Spitzenmaxima nach der alten Messmethode dürfte auch die bereits erwähnte Abweichung verursacht haben, die sich bei verschiedenen Forschern für die Zersetzungstemperatur des Böhmits und des Diaspors ergab. Die bei niedrigerer Temperatur erscheinende Spitze einer kleineren Böhmitmenge konnte infolge der erwähnten Ursachen mit der bei höheren Temperaturen auftretenden Spitze einer grossen Diaspormenge verwechselt werden.

Der Wert ΔT_2 kann bei der neuen Messmethode noch weiter verringert werden, wenn man die Analysen im allgemeinen an kleinen Materialmengen durchführt. Bei qualitativen Messungen, wo das Ziel in der Bestimmung und qualitativen Analyse des Materials besteht, ist es also wesentlich, das Spitzenmaximum je genauer festzustellen. Deshalb wird man in solchen Fällen mit womöglich geringen Materialmengen und bei einer entsprechenden Instrumentenempfindlichkeit arbeiten. Bei quantitativen Messungen dagegen, wo man gut messbare Spitzenflächen braucht, wird es weiterhin zweckmässig sein, mit grösseren Materialmengen zu arbeiten. Für beide Anforderungen gibt es eine obere und eine untere Grenze. Die untere Grenze der bei der qualitativen Methode üblichen kleinen Materialmenge ist durch die thermische Instabilität des ganzen Systems gegeben, da nämlich die erkennbare Spitze in den durch die Erhöhung der Empfindlichkeit vergrösserten Schwankungen der Basislinie verschwindet. Infolgedessen müssen diese Apparate ausser grosser elektrischer Empfindlichkeit auch eine grosse thermische Stabilität aufweisen. Bei den quantitativen Bestimmungen hingegen wird die obere Grenze des einzumessenden Materials durch die Breite des Registrierstreifens bestimmt.

Am vorteilhaftesten ist es, die Erhitzungsgeschwindigkeit, die in den vorliegenden Abbildungen durch die Richtungstangente der Geraden X bzw. durch die Spitzenhöhe veranschaulicht wird, so einzustellen, dass man ungefähr ein gleichschenkeliges Dreieck erhält, da dessen Flächenbestimmung am leichtesten und zuverlässigsten ist.

Auch die grundsätzlichen Schwierigkeiten der quantitativen Differentialthermoanalysen wurden einer Prüfung unterzogen. Hierbei wurde versucht,

die methodischen Verhältnisse klarzustellen, bei denen die Streuung der Ergebnisse am kleinsten ist.

Die Bestimmung der Materialmenge erfolgt bekanntlich durch Messung der von der Spitze umschlossenen Fläche. Hierzu ist zu bemerken, dass eine quantitative Bestimmung auf Grund der Spitzenfläche nur bei einem Material möglich sein wird, bei dem die Spitze das Ergebnis eines gut definierten, quantitativ mit Sicherheit auswertbaren und eindeutigen Prozesses ist. Ein solcher ist z. B. das Entweichen des Strukturwassers des Kaolinites oder der Zerfall der Karbonate. Dagegen ruft ein nicht eindeutiger und nur schwer reproduzierbarer Prozess die grosse endotherme Spitze der Montmorillonite hervor, die zwischen 100 und 250° C auftritt und vom Entweichen des osmotischen Wassers herrührt. Die Grösse dieser Spitze hängt auch von zahlreichen Nebenfaktoren ab. Von den Verfassern der vorliegenden Abhandlung wurden bisher quantitative Bestimmungen für Kaolinit, Hydrargillit und Kalziumkarbonat durchgeführt. Schon bei diesen ersten Bestimmungen konnte im allgemeinen eine relative Genauigkeit von 5% erreicht werden. Durch systematisches Aufdecken der Fehler und durch die Einführung einiger grundsätzlicher Neuerungen dürfte die Genauigkeit noch weiter gesteigert und das letzte Ziel, die Gewährleistung der analytischen Genauigkeit, erreicht werden können.

Bei den quantitativen Bestimmungen ist besonders grosse Sorgfalt auf die genaue Einhaltung der bereits erwähnten und auch von anderen Forschern wiederholt betonten Versuchsverhältnisse zu richten. So soll sich der Ofen tatsächlich im allgemeinen um 10° C in der Minute erhitzen. Die Korngrösse und die Einfüllichte des in die Bohrung gegebenen, zu untersuchenden Materials soll bei den einzelnen Messungen womöglich gleich sein. Des weiteren ist sorgfältig darauf zu achten, dass der Block in der Mitte des Ofens aufgestellt werde und dass der Schweisspunkt des Thermoelementes im Interesse der Gewährleistung der thermischen Symmetrie in die Mitte des Materials zu liegen komme.

Trotz genauer Einhaltung dieser Vorschriften ergaben sich aber bei der quantitativen Auswertung Schwierigkeiten, die dann zu den erwähnten Fehlerwerten führten. Der eine solche Fehler rührt davon her, dass bei der D.T.A.-Kurve die den Ruhezustand anzeigende Basislinie nach der Spitze in vielen Fällen nicht in ihre ursprüngliche Lage zurückkehrt, sondern sich in der aus Abb. 6 ersichtlichen Weise weiter oben oder weiter unten fortsetzt.

Die Erklärung hierfür ist leicht zu geben. Wenn nämlich die Spitze z. B. auf das Entweichen des Strukturwassers zurückzuführen ist, dann verliert das Material im Laufe des Prozesses seine ursprüngliche Kristallgestalt, wodurch sich seine Wärmeleitfähigkeit verändert. Dies verursacht dann die Entstehung anderer Erhitzungsverhältnisse, als sie beim inerten Material bestehen. In solchen Fällen entsteht nun die Frage, welche Basislinie zur Ausmessung der Spitzenfläche herangezogen werden soll. Mit diesem Problem beschäftigte sich auch

Berg [3] und gelangte zu einer graphischen Näherungslösung für solche Fälle (vgl. Abb. 6).

Berg zog vom Maximum der Spitze eine Senkrechte zur waagerechten Richtung und verband den so erhaltenen Punkt d mit dem Anfangs- und dem Endpunkt der Krümmung. Dann planimetrierte er die von der Kurve von oben mit den Geraden dc und de begrenzte Fläche. Berg gab keine theoretische Erklärung für seine graphische Lösung, doch lässt sich deren Richtigkeit auch theoretisch

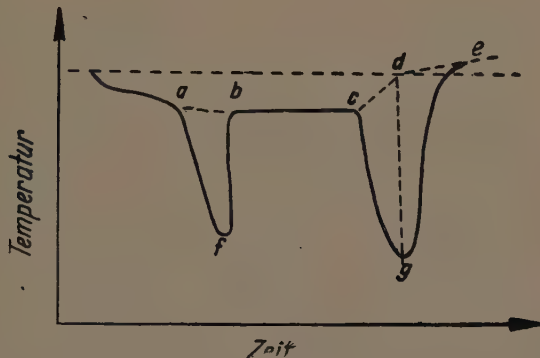


Abb. 6

leicht nachweisen. In Abb. 6 wird — wie ersichtlich — die ganze Fläche der Spitze durch die Summe zweier Prozesse gegeben. Im Falle eines Wärmeabsorptionsprozesses bedeutet die erste Fläche cdg die in den Umwandlungsprozess investierte Wärmemenge, während die zweite Fläche dge die zur Erhitzung des Materials auf die Temperatur der Umgebung notwendige Wärmemenge darstellt. Die Summe dieser beiden Flächen gibt die gesamte verbrauchte Wärmemenge an, die stets der vorhandenen Materialmenge proportional ist.

Eine andere Schwierigkeit bei der Messung der Spitzenfläche pflegt dann aufzutreten, wenn bei einem aus mehreren Komponenten bestehenden Material zwei Bestandteile vorhanden sind, deren Spitzen überlappen oder sich eventuell gerade decken.

Berg gab auch für die Messung zweier sich teilweise deckender Spitzen eine graphische Lösung, die im Prinzip mit der auf eine Spitze bezüglichen Lösung identisch ist, nunmehr aber auf beide Spitzen angewandt wird.

In Abb. 7 wird der thermische Prozess gemäss den obenstehenden Überlegungen dargestellt, wobei die Spitzen von zwei Prozessen dann voneinander getrennt erscheinen werden, wenn die Temperatur des Endpunktes des einen Prozesses (T_2) niedriger ist als die Temperatur des Anfangspunktes des nachfolgenden Prozesses (T_3). Wenn dagegen T_2 höher ist als T_3 , dann tritt das in der Abbildung sichtbare Zusammenfallen der beiden Spitzen ein. Wie oben

bewiesen, hängen auch das Maximum und der Endpunkt der Reaktion von der Menge des Materials ab, so dass *durch eine Verminderung der Probemenge in vielen Fällen eine Trennung der Spitzen erreicht werden kann*. Wenn die Spitzen derart nahe zueinander liegen, dass auch diese Methode nicht zum Ziele führt, so sei zur Lösung des Problems folgendes Verfahren empfohlen:

In die eine Bohrung des Probebehälters wird das aus mehreren Komponenten zusammengesetzte Material eingemessen, und in die andere Bohrung

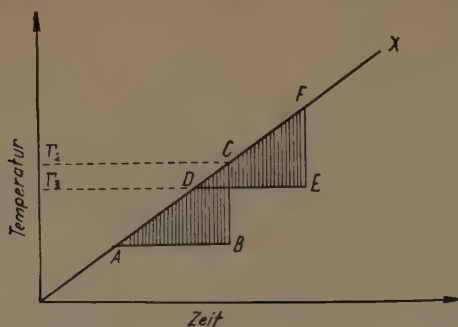


Abb. 7

nicht das reine inerte Material eingefüllt, sondern es wird diesem zuvor auch die eine störende Komponente beigemischt. Nach einigen Versuchen zur Feststellung des richtigen Mischungsverhältnisses kann erreicht werden, dass dem inerten Material ebensoviel der störenden Komponente zugegeben wird, wie in dem zu prüfenden Material vorhanden sind. Dies wird dadurch angezeigt, dass die Spitze der störenden Komponente gerade verschwindet. Dadurch wurde nicht nur die Spitze der übrigen Komponenten zur Abmessung geeignet, sondern zugleich auch die Menge der störenden Komponente bestimmt.

Die Anwendung dieser Methode sei auch an einem praktischen Beispiel veranschaulicht. Bei den Bauxituntersuchungen ist es ein häufiger Fall, dass sich die endothermen Spitzen des Böhmits und Kaolinit nicht voneinander trennen, da zwischen ihnen nur ein Unterschied von etwa 20–30° C besteht. Wenn nun die Aufgabe lautet, die Menge des Böhmits zu bestimmen, dann ist an Stelle des inerten Materials ein kaolinithaltiges Gemisch einzuwiegen, das ungefähr die gleiche Menge Kaolinit enthalten muss, wie in der zu untersuchenden Probe ist. Auf diese Weise wird die Spitze des Kaolinit gleichsam durch Kompensation zum Verschwinden gebracht, und die Spitze des Böhmits kann dann im weiteren ungestört gemessen werden. Die zur Kompensation des Kaolinit notwendige Menge kann in erster Näherung auf Grund einer vorherigen Aufnahme festgestellt werden, da ja das Verhältnis $\text{cm}^2/\%$ bei häufiger zur Bestimmung gelangenden Materialien bekannt ist. Gelangt in die zweite Bohrung etwas mehr Kaolinit, als in der zu untersuchenden Probe enthalten ist, so

tritt an der Stelle der Kaolinitspitze eine kleine exotherme Spitze auf, neben der die Böhmitspitze noch gut wahrgenommen werden kann (vgl. Abb. 8).

Diese Methode kann selbst dann noch erfolgreich angewandt werden, wenn es sich um zwei Spitzen handelt, die vollständig zusammenfallen. In einem solchen Fall kann durch Kompensation natürlich nur eine Komponente zum Verschwinden gebracht werden, deren Gegenwart und Menge mit einer anderen Methode gesondert bestimmt wurde.

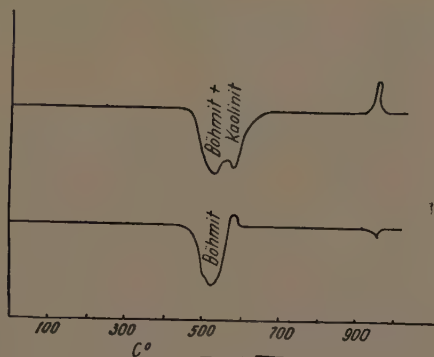


Abb. 8

Diese von den Verfassern ausgearbeitete Methode, die im weiteren *Kompensationsmethode* genannt werden soll, wurde auch zur Lösung anderer quantitativer Aufgaben häufig herangezogen. So wird sie z. B. zur genauen quantitativen Bestimmung im Falle einer einzigen Spitze anstatt der Ausmessung der ganzen Spitzenfläche angewandt. Bei der Bestimmung wird so vorgegangen, dass man auf Grund einer vorherigen informativen Aufnahme die Menge der zu untersuchenden Mineralkomponente auf die übliche Weise mit der üblichen Genauigkeit bestimmt. Danach wird eine künstliche Mischung zubereitet, welche die fragliche Komponente in der vorher bestimmten und genau abgemessenen Menge enthält. Diese Mischung wird in die zweite Bohrung eingefüllt. Die Aufnahme wird nun bei grosser Galvanometerempfindlichkeit wiederholt. Wenn an der Stelle der fraglichen Spitze eine Abweichung auftritt, so gibt diese das Ausmass des Unterschiedes an, der zwischen den beiden prozentualen Zusammensetzungen besteht und der eigentlich den Fehler der ersten Bestimmung darstellt. Wenn man die Fläche dieser Abweichung durch Messung bestimmt, so kann der Wert der ersten Bestimmung mit dem so erhaltenen Prozentwert korrigiert werden. Es gelang auch, die Genauigkeit der Bestimmungen mit dieser Methode zu erhöhen, da hier anstatt der bisher üblichen 5–10%igen Genauigkeit häufig eine Genauigkeit von 1% erreicht werden konnte, weil der beim Planimetrieren begangene Fehler nur in Prozenten des Mengenunterschieds der zwei Materialien

in Erscheinung tritt. Diese Methode wurde bei der Bestimmung des Kaolinitgehaltes von Bauxiten ausprobiert, wobei in die zweite Bohrung ein Kaolinitgemisch von entsprechender Konzentration eingefüllt wurde.

Ein besonderer Vorteil der Kompensationsmethode kann auch darin erblickt werden, dass sich die Wärmeleitfähigkeit der beiden Proben — da sie ja aus Material gleicher Beschaffenheit bestehen — nach dem Abschluss des thermischen Prozesses in gleichem Ausmass verändert, so dass die Kurve nach der Spitze in jedem einzelnen Falle wieder zur ursprünglichen Basislinie zurückkehrt. Aus demselben Grunde empfehlen viele Forscher nicht das übliche totgebrannte Aluminiumpulver als inertes Material, sondern das vorhergehend totgebrannte Pulver des zu untersuchenden Musters.

Eine besondere Anwendungsmöglichkeit für die Kompensationsmethode ergab sich, als die allmähliche Veränderung der mineralischen Zusammensetzung in der Schichtenfolge geologischer Profile untersucht wurde. In diesem Falle wird in die linke bzw. rechte Bohrung eine Probe von zwei aufeinanderfolgenden Schichten gegeben. Die D.T.A. Kurve zeigt in diesem Falle auch die der Schichtenfolge entsprechende quantitative Veränderung der Mineralkomponenten an.

Auch mit den geschilderten Theorien konnten die thermischen Prozesse, die sich während der Differentialthermoanalysen abspielen, noch immer nur durch Verallgemeinerungen charakterisiert werden. Immerhin ist die Feststellung gestattet, dass die vorliegenden Ergebnisse geeignet sind, Licht in viele bisher ungeklärte Prozesse zu bringen.

Bei aufmerksamer Betrachtung der in der Fachliteratur erscheinenden Beschreibungen der D.T.A.-Einrichtungen sowie der an sie geknüpften kritischen Bemerkungen darf die Ansicht ausgesprochen werden, dass die Entwicklung der Apparate in der Richtung einer Vereinfachung der Konstruktionslösungen erfolgen wird. Mehrere Forscher betonen bereits die Vorteile der Einfachheit und Zuverlässigkeit der Lichtmarkengalvanometer gegenüber den mit elektronischen Verstärkungsrichtungen versehenen Schreibkonstruktionen. All dies wird aber erst dann verwirklicht werden können, wenn es gelingt, die prinzipielle Arbeitsweise des Apparates endgültig zu klären.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser der vorliegenden Abhandlung suchten eine theoretische Erklärung für die bisher ungeklärten Verhältnisse der Differentialthermoanalyse (D. T. A.).

Es ist eine alte Erfahrung, dass die Temperatur der thermischen Spitze der einzelnen Mineralien von der Konzentration des betreffenden Minerals abhängt. Ausserdem sind in den auf die Spitzenmaxima bezüglichen Angaben der verschiedenen Forscher Widersprüche vorhanden. Auf Grund von prinzipiellen Erwägungen gelangten die Verfasser zum Ergebnis, dass die zahlreichen Widersprüche vermieden werden können, wenn die jeweilige Temperatur in der zu untersuchenden Probe selbst gemessen wird. Zu diesem Zwecke wurde eine schaltungstechnische Lösung gesucht, bei der mit ein und derselben Schweissstelle des Differentialthermoelementes gleichzeitig sowohl die Temperatur wie auch die Temperaturdifferenz gemessen werden kann.

Auf Grund dieses Prinzips wurde von den Verfassern ein neuer Apparat gebaut. Die mit ihm erhaltenen Versuchsergebnisse bestätigten die Richtigkeit der entwickelten Theorie, da die charakteristischen Spitzenmaxima der einzelnen Mineralien an den mit der neuen Messmethode gewonnenen D. T. A.-Kurven sich nur in geringem Ausmass als Funktion der Konzentration des betreffenden Minerals verändern und die Temperaturen der Spitzen im allgemeinen gut reproduzierbar sind.

Es wurde auch versucht, die Genauigkeit der quantitativen D. T. A. zu erhöhen und die die Bestimmungen störenden Begleitumstände (unsichere Basislinie, zwei einander störende Spitzen usw.) auszuschalten. Mit Hilfe der von den Verfassern eingeführten sog. Kompensationsmethode konnten die störenden Faktoren vermieden und die relative Genauigkeit der quantitativen Bestimmungen im allgemeinen bis 1% erhöht werden.

Die Kompensationsmethode kann auch bei der Untersuchung der Schichtenfolgen von geologischen Profilen angewandt werden, wenn man die Veränderungen einer Mineralkomponente im Verlaufe der Schichtenfolge quantitativ bestimmen will.

SCHRIFTTUM

1. Barshad, I.: The Amer. Min. 37. Nr. 7—8 (1952).
2. Dean, L. A.: Soil Science, 63 (1947).
3. Berg, L. G.: Compt. Rend. de l'Acad. Science. de l'URSS. XLIX. Nr. 9. (1945).

НОВЫЕ ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ К ТЕОРИИ И ПРАКТИКЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

М. Фёльдвари-Фогл, Б. Клибурски

Резюме

Для не выясненных до настоящего времени обстоятельств дифференциального термического анализа искали теоретическое объяснение.

Старым опытом является то, что температура термических пиков отдельных минералов зависит от концентрации данного минерала. Помимо этого в отношении данных о пиковых температурах среди отдельных авторов имеются противоречия. В результате принципиальных соображений пришли к заключению, что много противоречий могут быть прекращены, если всегдашние температуры измеряются в самом исследуемом образце. Для достижения этой цели с точки зрения техники включений искали способ, с помощью которого с одним и тем же пунктом спайки дифференциальной термопары одновременно можно измерить температуру, а также разность температур.

Результаты опытов, проведенных новым, построенным по этому принципу прибором, подтвердили нашу теорию, так как на кривых дифференциального термического анализа, составленных по новому способу измерений, температуры характерных пиков минералов в функции концентрации данного минерала изменяются лишь в небольшой мере, и температуры пиков вообще отлично воспроизводимы.

Авторы занимались уточнением количественных термических анализов и устранением побочных обстоятельств (неопределенная базисная линия, два пика, мешающие один другому), мешающих определению. С помощью введенного нами т. н. компенсационного метода устранение мешающих побочных обстоятельств и повышение точности количественных определений вообще до относительно 1% оказались возможными.

Компенсационный метод также используется для исследования толщей геологических разрезов, когда количественное определение изменений одной из минеральных составных частей по свите является желательным.

OSTRICH AND CAMEL REMAINS FROM THE CENTRAL DANUBE BASIN

By

M. KRETZOI

Hungarian Geological Institute, Budapest

Manuscript received September 10, 1953

The Central Danube Basin, surrounded by the Carpathians and Dinarids, seen from the point of view of the distribution of vertebrate faunas, has displayed more or less independent features since the beginning of its development. Situated between three biogeographical units — the humid-atlantic European, the arid-continental Inner-Eurasian, and the warm South European-Mediterranean — it combines in some aspects the faunal elements of the three territories (least of all those of the last mentioned area). At the same time, considering certain faunal elements, it shows a distinct delimitation towards one or the other of the units. The reason for this phenomenon is to be found not so much in climatic factors, than in the effect of the mountain chains, preventing the extension of faunas.

Thus, for instance, while *Hippopotamus* and *Elephas antiquus*, common in the Quaternary faunas of Western Europe, extended as far as South Russia, travelling round the Carpathians, (as shown by German finds), where they even attained some frequency, in spite of the temporary discontinuity of the two territories in consequence of the advancement of the continental ice sheet reaching the Carpathians. The entire lack of *Hippopotamus* according to the data hitherto registered, and the lack of *E. antiquus* (except for one doubtful remain) in the far better known and richer faunal associations of the Central Danube Basin is most remarkable. Similarly, *Saiga* is entirely missing from our late glacial faunas, almost the same applies to *Sicista*; some rodents of the Eastern steppes are definitely rare — all of these being common in the South German and French faunas of the same age.

The importance of the doubtless presence of the two characteristic steppe forms to be described in the following is greatly increased by the above stated facts.

The first data concerning fossil camel were published in 1842 by J. PETÉNYI, first modern representative of Hungarian vertebrate paleontology, [1]: he described a well preserved camel skull from Čerevič (Yugoslavia). now to be found in the collection of the Hungarian National Museum — entered originally into the catalogue as *Ursus longirostris*, later on as *Merycotherium* —

under the name *Camelus fossilis*. The fossil is mentioned under the same name by KORNHUBER [2]. After the death of PETÉNYI, it was described in detail by his colleague F. KUBINYI [3]. Under the influence of KUBINYI, in PETÉNYI's »Posthumous works« [4] it was specifically identified with dromedar, the modification being most probably due to the editor. It was also mentioned by STEFANESCU who used it for comparing with *Camelus alutensis* [5]. Finally, in the check list of Hungarian vertebrate fauna by A. KOCH [6], published in 1900, it was cancelled from the list of Hungarian fauna, being considered as an imported domestic animal of recent origin, most probably brought into the country during the Turkish occupation in the XVI—XVII centuries.

110 years after PETÉNYI's find, which, unfortunately, turned out to be of recent origin, in the last year another remain of camel entered into the possession of the Hungarian National Museum: in the dredged gravel of the Danube N of Budapest an upper molar of camel was collected by D. JÁNOSSY. As it did not necessarily prove to be fossil, either by the circumstances of its collection, or by its state of conservation (on the contrary, in spite of the occasional blue-grey hue of the enamel it had a decidedly subfossil appearance), D. JÁNOSSY desisted from describing the find — similar in size and shape to the living camels — as an extinct member of the Hungarian Quaternary fauna.

In the summer of this year in the Székesfehérvár Museum the author became aware of a metatarsus fragment coming from the *Elephas meridionalis* gravel at Ercsi and a lower molar from Kisláng, both of them remnants of a smaller camel form.

From the beginning of the systematic excavations at Kisláng, from year to year concave fragments, apparently pieces of a larger spherical surface, were encountered. Although the assumption appeared somewhat bold, considering the very great dimensions of the fragments, they were supposed to be egg shells of giant ostriches and as such were put aside until the accumulation of further data.

During the preparing and taxonomic work on the Kisláng collection it became possible to prove our original supposition: among the bone material a first phalanx of a very large ostrich occurred, and among the miscellaneous material a planospiral remain of nodous, fibrous texture was found, turning out to be the copro-urolith of a giant ostrich. In the possession of these, the supposed egg shells of ostrich were re-examined and the pores characteristic of ostrich's egg recognized. So it was proved that in the neighbourhood of the locality an ostrich species of greater size than any living or extinct type hitherto known not only lived but also hatched.

The description of the ostrich remains of Kisláng and the Ercsi and Kisláng camel finds is given in the following:

***Struthio*(*Pachystruthio* n. sg.) *pannonicus* n. sp.**

Holotype: First phalanx, middle finger of left foot (dig. III.).

Additional material: numerous fragments of egg shells, one copro-urolith.

Occurrence: Kisláng, County Fejér, Hungary. Gravel pit at the S end of the village.

Geologic age: Calabrian-Villafrancan (horizon of *Anancus arvernensis*, *Mammuthus* [*Archidiskodon*] *meridionalis*, *Stephanorhinus etruscus*).

Diagnosis: The form to which the phalanx and other remains belong is of bigger size than any other species of *Struthio* hitherto known. The phalanx is relatively short. The plantar muscle impression is situated at the middle, the median ridge of the proximal articular surface is very shallow, displaced anteriorly: the phalanx itself is short, massive, with strongly developed articular ends. The egg shell is thick: the pores of its surface form irregular longitudinal channels. Dimensions:

1. Length of phalanx I. dig. III.: 110,0 mm; proximal width 55,0 mm; thickness 56,0 mm; width and thickness at the middle 37,5 resp. 27,3 mm; width and thickness at distal end ± 48 resp. $\pm 41,5$ mm.

2. Thickness of egg shell fragments ranges between 2,6—3,4 mm, amounting to 3,2 mm on the average. Reconstructed size of egg: long diameter ± 220 mm, short diameter 180 mm.

3. Diameter of copro-urolith 51—53 mm.

Comparisons: Remains of ostrich are generally rare; the few accidental finds also consist usually of some fragments only. Consequently, the comparison of the more than 10 extinct ostrich species is carried out on the basis of size and time-and-space-distribution analogies rather than on the basis of direct morphological similarity. This indirect method is, however, also greatly hampered by the fact that the age of some of the species is unknown and moreover, most of them were established on the basis of egg shell fragments. The Kisláng ostrich may be compared with the species hitherto established in the following:

1. All the living species (*S. camelus*, *syriacus*, *massaicus*, *molybdophanes*, *australis*) differ from the new one by their slender proportions and definitely smaller size. The same is true for the egg shell fragments [8], and similar conclusions follow from the size of excrements. Longitudinal dimensions show a difference of 20—25 per cent., not to mention the differences in thickness amounting to 40—50 per cent, of the smaller form. Finally, the distribution of the egg shell pores is also different from that of any living species.

2. Among the extinct forms a lower Pliocene group occurring in the *Hipparion* faunas of Samos, Nowo-Elisawetowka, Kuyalnik, Maragha, North China and the Siwalik Hills (*S. karatheodoris*, *novorossicus*, *wimani*, *asiaticus*) stands isolated. The dimensions of this group are between those of the living

species and the Kisláng form, their proportions, however, being very different from those of the former, rather resembling those of the latter.

3. As the species of the third — Pleistocene — group were all established on the basis of egg shell fragments, the comparison becomes far more difficult [7]. Among the forms belonging to this group, BRANDT's *Struthiolithus chersonensis* of Malinowka (Cherson), described on the basis of a fossil egg, is worthy for geographical reasons of special attention. The type specimen — the only remain hitherto known — has a long diameter of 180 mm, resp. a short one of 150 mm. This is about the average of the 30 eggs found in the loess of North China and described as the species *S. anderssoni* [9]. The shell thickness of the South Russian and upper Quaternary species of China ranges between 2,1—2,6 mm, being, consequently, far smaller than that of the Kisláng fragments. A third species, also based on fragments of egg shells (*S. asiaticus*), definitely smaller than the former possesses, moreover, a quite different shell structure.

As the eggs and egg shell fragments do not form a part of the animal itself, specific names established on this basis cannot be considered of full value according to the nomenclatural rules concerned. Consequently, even if the lower Quaternary form from Kisláng should prove identical with one of the forms of South Russia or China, the names of the latter might not be possibly considered valid for the Kisláng type.

Geographic and geologic distribution: Summarizing the data concerning the distribution of the genus *Struthio* [10], the following conclusions resulted: Ostrich species spread along with the lower Pliocene *Hipparion* faunas in the region between North China and South Russia, resp. India and Asia Minor: the limits of their African distribution cannot as yet be estimated on the basis of the available data. Characteristic, however, of the ostriches of this great region is their greater and, especially, heavier stature as compared with the living ostriches of Africa and Asia Minor. This massive, heavy line of evolution then extended upwards into the Quaternary, as attested by the Kisláng form of very great, heavy build, as well as by the strikingly great and thick-shelled eggs of Cherson and Mongolia. As to when this big-statured line ceded to the smaller, slenderer line, now inhabiting Africa, cannot be ascertained as yet. It is sure, however, that the heavy-bodied Northern tribe died out in the Quaternary, its place having been taken by the cursorial stock of Africa and Asia Minor. Nevertheless, the two evolutionary lines deserve a sharper systematic delimitation. This can be achieved by designating the greater, heavier Northern line with the new generic or subgeneric name *Pachystruthio* n. g. (vel n. sg.) based on the type of the Kisláng form. For this purpose, BRANDT's denomination *Struthiolithus* cannot be taken into consideration, as already explained, being based on no remains of the animal itself or on any species established thereon.

Camelus (*Cameliscus* n. sg.) *bessarabiensis* KHOMENKO

Studied material: M_1 or M_2 dext. from Kisláng (collected by S. Magyar, 1934) and the free distal end of one left Metatarsal III (?) from the gravel pit at Ercsi. Preserved in the István Király Museum, Székesfehérvár, Hungary.

The molar is brachiodont; on the inner side a weakly protruding ridge is formed by the back corner of the metalophid, and a sharply eminent one by the endolophid. A weak but definite basal cingulum is evolved on the labial-external edge. Dimensions of the molar: length (on the grinding surface) 32,2 mm, width 17,3 mm at the front and 19,2 mm at the hind end.

The metapodial fragment is of a relatively slender, straight shape, weakly divergent. It exhibits some small lateral bending. The articular surface extends high upwards and is thin but wide. Dimensions: width and height of the metatarsal body 29,6 resp. 23,8 mm, width of articular surface 36,9 mm, thickness of the same 43,5 mm.

Comparison: Almost the total course of the phylogeny of the Camelids took place in North America, from the middle Eocene to the upper Pleistocene. Their migration to South America is due to a lower Pleistocene faunal wave (*Palaeolama*, *Hemiauchenia*, *Lama*), the representatives of which exist on the high plateaus of the Andes up to this day. It cannot be told yet, however, when and with which faunal wave they came over from America to the steppes of the Old World. As to the Old World camels the following may be stated on the basis of the scarce evidence accessible:

Up to 1903, only Pleistocene — or, at least, presumably such — camel remains were described from the Old World. The first remains were mentioned — with reserve — by CUVIER, with reference to CAMPER. Later on three teeth were described by BOJANUS, attributed by him to an extinct camel species. The fossil character of the find and especially its pertaining to the camel genus was much contested by later authors. The first doubtless fossil remains were described by FALCONER and CAUTEY, in 1836, under the name *Camelus sivalensis* and *C. antiquus*, from the Siwalik lower Pleistocene, then believed to be of Miocene age. Six years later PETÉNYI published the Čerevič find under the name *C. fossilis*: as seen above, this specimen did not prove to be fossil, either. Concerning BRANDT's *C. knoblochi* from the Volga territory, South Russia [14], the same suspicion has arisen, although the late Pleistocene age of the find and species has recently been taken for granted in Soviet literature [16]. Finally, *C. thomasi*, described by POMEL [17] from the upper Pleistocene of Algeria and STEFANESCU's *C. alutensis* from Milcovul de Jos (Roumania) [5] are to be mentioned.

After the publication of the forms mentioned above *Paracamelus gigas* was described by SCHLOSSER [18], from China, from a supposed *Hipparion* fauna. On the basis of richer material since collected, the form was, after two decades, discussed in more detail by ZDANSKY [19], while recent excavations in the thir-

ties succeeded in proving the lower Pleistocene age of the giant camel [20] formerly relegated to the lower Pliocene.

Immediately thereafter — in 1904 — a paper about the »Sarmatian or Pontian« *Procamelus chersonensis* was published by PAVLOV [21]. Later, in 1912, camel remains were described by KHOMENKO [22, 23] from the *Elephas meridionalis* gravel of South Bessarabia under the name *C. bessarabiensis*. In the same paper he mentioned the remains of another species, *C. kuyalnensis*, found in sediments of the same age from over the Dniester. Finally, camel remains were described by the same author from the *arvernensis* and *meridionalis* gravels of Malușteni, Moldavia [24], and from further Roumanian localities of lower Pleistocene or undetermined age [25], partly under the name *C. bessarabiensis* KHOMENKO, partly without specific name. Similarly, some camel remains occurred in the lower Pleistocene Khopry (Asov) fauna [26].

Of the nine Palaearctic camel species — disregarding the *Merycotherium* of BOJANUS — the Chinese *Paracamelus* and the Chersonian *Procamelus* may be excluded from comparison with the Hungarian form, the first one because of its large size, and of its far more coossified metapods: the second one — if a species based on milk teeth may be regarded as valid — because of its size similar to *Paracamelus*.

The Siwalik types are also greater than the camel of the Hungarian lower Quaternary. This is especially true for *C. sivalensis*, exceeding in size even the living forms, while *C. antiquus* is about the size of the recent species. Moreover, their similarity to the recent species distinguishes them from the Kisláng and Ercsi types. The *C. thomasi* of Africa is related to the living dromedar, and so its importance for comparison is rather limited.

C. alutensis, contrary to the forms mentioned, is much smaller than our camel (length of M_1 27 mm as compared to 32 mm of the Kisláng form). Moreover, as far as it can be judged from the inexact figure the crown of the Kisláng molar is definitely lower.

Not dealing with details concerning tall-statured *C. knoblochi*, related to *bactrianus*, we turn now to the South Russian-Roumanian finds, which are of the same age, as the Kisláng form i. e. Calabrian-Villafrancan.

C. bessarabiensis was described by KHOMENKO on the basis of a first phalanx somewhat smaller than that of the living camel but indicating a greater form than that of *C. alutensis* [22]. The remains from Malușteni, described in 1930 by SIMIONESCU, showing good accordance with the former one, were identified by the said author with the same species [24].

The metatarsal fragment from Ercsi is readily identifiable with the Malușteni metacarpal not only in size but also in the protruding, thick, rounded habitus of the median ridge of the articular surface, and the position of the intergrowth point of the two metapods resp. the small bifurcation of the free parts.

The description of *C. kuyalnensis* KHOMENKO was never published, and so the species has to be considered non-existent.

Summarizing the results of comparison it may be stated that, of all the forms hitherto described, the Kisláng and Ercsi remains are to be identified in all probability with the lower Pleistocene South Bessarabian species *C. bessarabiensis* KHOMENKO. On the basis of this fact the Quaternary distribution of Camelids may be extended from Roumania into the Central Danube Basin.

Evolutionary relations: Two very important characteristics of the Ercsi and Kisláng remains have to be emphasized from the point of view of evolutionary connections. These are: low crown of the tooth (resembling *Paracamelus gigas*), on the one hand, and the loose intergrowth and small distal divergence of the metapods on the other. Both of these characteristics are primitive, nevertheless, the parallelism of their occurrence may not be observed on each form. In the case of *Paracamelus*, for instance, intensively fused metapods go together with low-crowned teeth, and so this species may be relegated about midway between the Malușteni, Kisláng and Ercsi forms resp. the camels of to-day. At the same time, *Paracamelus*, similarly to *C. alutensis*, possesses a well developed P_3 which induced already MATTHEWS to place this form into one of the subgenera of *Pliauchenia*, in spite of the quite high-crowned molars of this type (provided the illustration is right). Furthermore, while the remains of *Paracamelus* — at least in their majority — are of the same age as our form, the *C. alutensis* STEFANESCU, according to the suppositions is much younger.

The manifold crossing of characteristics and of degrees of evolution doubtlessly proves that the Old World *Camelids* have developed along several different lines. Due to the deficiency of data, however, the existence of only two lines, namely that of the *Paracamelus-Camelus* and the *C. alutensis-C. bessarabiensis* lines can be taken for granted. Nevertheless, on the one hand it is possible that the *Camelus* species does not originate from *Paracamelus* and, on the other that *C. alutensis*, being of taller teeth and younger age than the taller-statured *C. bessarabiensis*, represents another separate line.

Whatever the situation may be, it has to be made clear that at the time when *Paracamelus* existed in East Asia, that is in the lower Pleistocene, camels of smaller stature differing from *Paracamelus* by their more ancient pedal structure and from the living *Camelids* by possessing two well-developed premolars as compared to the single one of the living forms, lived on the South-Russian, Roumanian and Hungarian steppes. This line, as already claimed by MATTHEW [15], has to be separated from *Camelus* at least subgenerically. For this purpose the denomination *Cameliscus* n. sg. (holotype: *Camelus bessarabiensis* KHOMENKO) is proposed.

■

The ostrich and camel remains of Ercsi and Kisláng — though they do not solve the problem of the origin of the former, nor definitely clear

the evolutionary history of the latter — doubtlessly represent interesting additions to our knowledge concerning the two animal groups in question, and constitute another serious warning for the more circumspect application of the principle of actualism. The heavy ostrich variants of the upper Tertiary and Quaternary and the camels of the European lower Quaternary, with their more solid-jointed articulations, do not imply such extreme, semidesert surroundings as one is generally inclined to accept on the basis of the presence of camel and ostrich.

SUMMARY

The Central Danube Basin, encircled by the Carpathians, was in the course of the Quaternary isolated to a great extent from the neighbouring biogeographical units. Therefore, *Hippopotamus*, common in the West European faunas and extending as far as South Russia, could not be traced in the Central Danube Basin up to this day: the presence of *Elephas antiquus* is also doubtful. At the same time, a number of East European steppe forms, reaching as far as West Europe, — for instance *Saiga*, and types of *Sicista* — are totally lacking or only incidentally encountered in the Central Danube Basin. Considering these circumstances the occurrence of the new animals giant ostrich and camel, is of special interest.

Remains of camel have been registered in the literature since the middle of the last century, but the skull remain in question has proved to be of historic age. One new find from the Danube gravel (upper M) is of uncertain, presumably also Holocene, age.

Lately, camel remains of authentic age (lower M and fragment of metapod) were collected in the fluvialite gravel of Kisláng, containing a rich *Anancus arvernensis*-*Archidiskodon meridionalis* fauna. Associated with these, the remains of a giant ostrich (phalanx, coprolith and egg shell fragments) were encountered. The ostrich remains indicate a type of bigger size than any of the known ostrich species and of far heavier build than those of today. It is suggested to distinguish this type from the other species by the name *Struthio pannonicus* n. sp., respectively to confront it with the forms of the subgenus *Struthio* s. str. living in Africa and Asia Minor by the new subgeneric name *Pachystruthio* n. sg.

The camel remains collected from Kisláng and from the Ercsi strata of the same age were identified with the species *Camelus bessarabiensis* KROMENKO, known from South Ukraine and Roumania. Due to its primitive characteristics and to its evolution trending in the direction of *Lama* rather than towards *Camelus*, this type is distinguished from the other Old World camel species by the name *Cameliscus* n. sg.

LITERATURE

1. Petényi S. János: Új Magyar Múzeum 4/2, Budapest, 1854.
2. Kornhuber, G. A.: Synopsis der Säugethiere mit besonderer Beziehung auf deren Vorkommen in Ungarn.—Jahresprogr. der Presb. Oberrealsch. 7. Presburg, 1857.
3. Kubinyi F.: A teve és ló, állat-, őslénytani és a magyarok kijövetelére vonatkozólag, történelmi tekintetben. (On the Camel and Horse, with respect to Zoology, Paleontology, and to the History of the Migration of the Hungarians.) Magyar Akadémiai Értesítő, 2. Budapest, 1859.
4. Petényi S. J.: Hátrahagyott munkái (Posthumous Works). Magyar Tud. Akadémia, 1864.
5. Stefanescu, G.: Le chameau fossile de Roumanie.—Anuar. Museul. de Geol. și de Paleont. 1894. Bucuresti, 1895.
6. Koch A.: A Magyar Korona országai kövült gerincesállatmaradványainak jegyzéke. (Checklist of the Fossil Vertebrate Remains of the Countries of the Hungarian Crown.) — Magyar Orvosok és Term. Vándorgy. Munk.; Budapest, 1900.
7. Lambrecht K.: Handbuch der Palaeornithologie. Berlin, 1933.
8. Reichenow, A.: Die Vögel. Handbuch der systematischen Ornithologie. — Stuttgart, 1913.
9. Lowe, P. R.: Struthious Remains from China and Mongolia; with Descriptions of *Struthio wimani*, *Struthio anderssoni* and *Struthio mongolicus* spp. nov. — Paleontologica Sinica, Ser. C. Vol. 6. Fasc. 4. — Peiping, 1931.
10. Lowe, P. R.: Studies and Observations Bearing on the Phylogeny of the Ostrich and its Allies. — Proc. Zool. Soc. 1928. — London, 1928.
11. Cuvier, G.: Recherches sur les ossements fossiles. Paris, 1824.

12. *Bojanus, L. H.* : De Merycotherii sibirici, gigantei animalis ruminantis antediluviano quodam, dentibus incerto Siberiae loco erutis, declaratio vestigio commentatio. — Nova Acta Acad. Leop. Carol. 12. 1824.
13. *Falconer, H.* — *Cautley, P. T.* : Note on the Fossil Camel of the Siwalik Hills. — Asiatic Researches, 19. Calcutta, 1836.
14. *Brandt, J. F.* : Ausland. — 1883.
15. *Mathew, W. D.* : Critical Observations upon Siwalik Mammals. Bull. Amer. Mus. Nat. Hist. 56. — New York. 1929.
16. *Mirčink, G.* : La corrélation entre les dépôts continentaux de la plaine Russe et de la dépression Pontocaspienne. — Beitr. z. Kenntn. des Quartärs der UdSSR. — Leningrad—Moscow, 1936.
17. *Pomel, A.* : Cameliens et Cervidés. — Carte géol. de l'Algérie Pal. — Alger, 1893.
18. *Schlosser, M.* : Die fossilen Säugethiere Chinas nebst einer Odontographie der rezenten Antilopen. — Abh. d. k. bayer. Akad. d. Wiss. II. Cl. 22. Munich, 1903.
19. *Zdansky, O.* : Paracamelus gigas Schlosser. — Palaeontologica Sinica, Ser. C. Vol. 2. Fasc. 4. — Peking 1926.
20. *Teilhard de Chardin, P.* — *Trassaert, M.* : The pliocene Camelidae, Giraffidae and Cervidae of South Eastern Shansi. Palaeont. Sinica, New Ser. C. Vol. 1. — Nanking, 1937.
21. *Pavlov, M.* : Procamelus du Gouvernement de Cherson. — Mem. Soc. Nat., Nouv. Russ. 25. — 1904.
22. *Khomenko, I.* : Camelus bessarabiensis und andere fossile Formen Süd-Bessarabiens. — Trav. Soc. Nat. Kischinew. 3. — 1912.
23. *Khomenko, I.* : La découverte de la Faune de Roussillon dans la Bessarabie méridionale. — Trav. Soc. Nat. Kischinew. — 1914.
24. *Simionescu, I.* : Vertebratele pliocene de la Malușteni (Covurlui). Acad. Roman. Publ. Fond. V. Adamachi. 9. No. 49. — Bucuresti, 1930.
25. *Simionescu, I.* : Tertiäre und pleistozäne Camelidae in Rumänien. — Acad. Roum. Bull. Sect. Scient. 15. — Bucuresti, 1932.

ОСТАТКИ СТРАУСА И ВЕРБЛЮДА ИЗ ВЕНГЕРСКОГО БАСЕЙНА

М. Крецой

Резюме

Среднедунайский бассейн, окруженный Карпатами, в течение четвертичного периода достаточно резко обособился от соседних биогеографических единиц. Из среднедунайского бассейна до сих пор не удалось выявить наличие частого в западных фаунах и распространявшегося до Южной России гиппопотама, сомнительно присутствие *Elephas antiquus*, однако в то же время целый ряд восточно-европейских степных животных, добравшихся до Западной Европы — как напр. *Saiga*, тушканчики и т. п. — в Среднедунайском бассейне или совсем отсутствуют, или же встречаются лишь изредка. В таких условиях появление двух новых животных, а именно гигантского страуса и верблюда, найденных в последнее время в нижнем плейстоцене Венгрии, представляет большой интерес.

Остатки верблюдов из Среднедунайского бассейна зарегистрированы в литературе с середины прошлого столетия, однако данная находка черепа оказалась имеющей исторический возраст. Возраст новой находки из Дуная (верхний М) сомнителен, по всей вероятности она также относится к голоцену.

В последнее время в богатой ниже-плейстоценовой фауне с. Кишланг (комитат Фейер), содержащей *Anancus arvernensis* и *Archidiskodon meridionalis* в флювиатильном гравии, были обнаружены остатки верблюда достоверного возраста (нижний М и фрагмент метаподии). В их сопровождении были найдены остатки гигантского страуса (фаланга, копролит, фрагменты яичной скорлупы).

Остатки страуса указывают на форму, значительно превышающую размеры наибольших известных страусов и являющуюся более коренастой, чем живущие в настоящее время виды. Эту форму мы отличаем от других видов под названием *Struthio pannonicus*, n. sp. и, вместе с прочими вымершими азиатскими и восточно-европейскими видами, противопоставляем ее живущим африканским и переднеазиатским видам подрода *Struthio* s. str. под названием *Pachystruthio* n. sp.

Остатки верблюда, обнаруженные в слое подобного возраста вблизи с. Кишланг, в с. Эрчи, можно отождествить с видом *Camelus bessarabiensis* Khomenko, известным из Южной Украины и из Румынии. Из-за его отчасти задаточного, а отчасти продвигающегося по направлению не к *Camelus* а к *Lama* развития мы отличаем его от остальных старосветских представителей рода *Camelus* под названием *Cameliscus* n. sp.

Plate I

Fig. 1. *Struthio* (*Pachystruthio* n. sg.) *pannonicus* n. sp. — Phal. I. of Dig. III, side view, Kisláng (County Fejér). Natural size. *Fig. 2.* *Struthio* sp. (rec.) — Phal. I. of Dig. III, side view, locality unknown. Natural size

Plate II

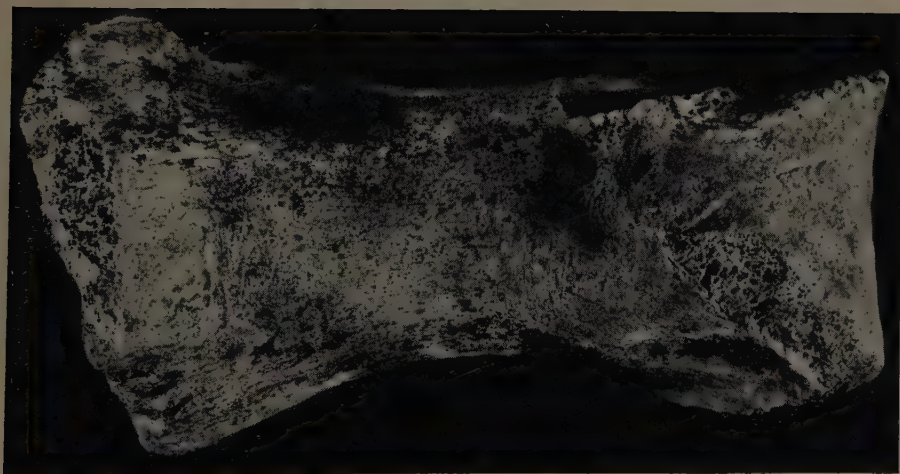
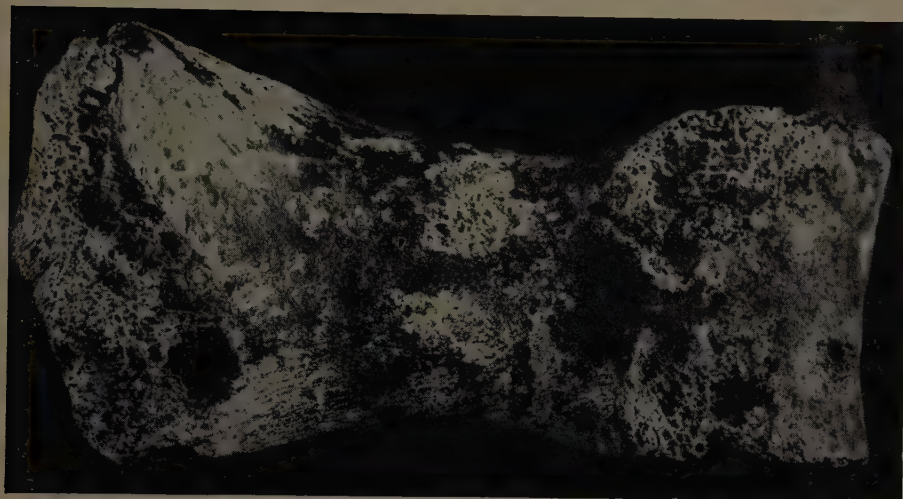


Fig. 1. *Struthio* (*Pachystruthio* n. sg.) *pannonicus* n. sp. — Phal. I. of Dig. III. Ventral view. Kisláng (County Fejér). Natural size — Fig. 2. *Struthio* (*Pachystruthio* n. sg.) *pannonicus* n. sp. — Phal. I. of Dig. III. Dorsal view. Kisláng (County Fejér). Natural size

Plate III

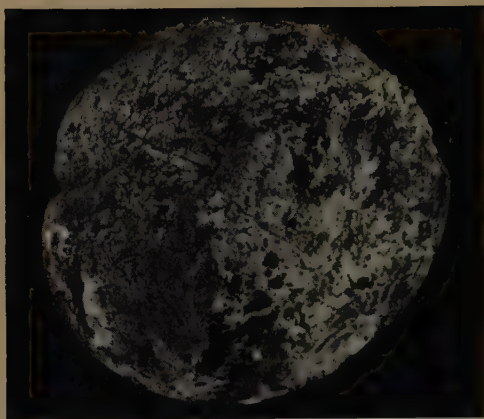


Fig. 1



Fig. 2

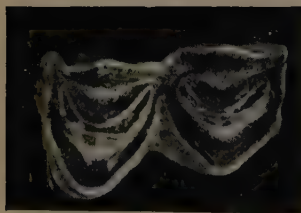


Fig. 3



Fig. 4



Fig. 5

Fig. 1. *Struthio* (*Pachystruthio* n. sg.) *pannonicus* n. sp. Coprolith. Lateral view. Kisláng (County Fejér). Natural size. Fig. 2. *Struthio* (*Pachystruthio* n. sg.) *pannonicus* n. sp. Coprolith. Top view. Kisláng (County Fejér). Natural size. Fig. 3. *Camelus* (*Cameliscus* n. sg.) *bessarabiensis* (Khomenko). Distal fragment of left Metatarsal III. Articular surface. Natural size. Fig. 4. *Camelus* (*Cameliscus* n. sg.) *bessarabiensis* (Khomenko). M_1 or M_2 dext., grinding surface. Natural size. Fig. 5. *Camelus* (*Cameliscus* n. sg.) *bessarabiensis* (Khomenko) M_1 or M_2 dext., Labial aspect. Natural size

CONTRIBUTIONS TO THE STRATIGRAPHY OF THE DACHSTEIN LIMESTONE

By

L. MAJZON

Hungarian-Soviet Oil Co., Budapest

Manuscript received May 1, 1953

In the course of the last year the author undertook some excursions in the neighbourhood of Dorog and Tokod in the company of Professor E. VADÁSZ, who directed the author's attention to the greeny-grey clay containing Foraminifera interbedded with the Dachstein limestone. The author set himself to the investigation of the clay and the limestone with much pleasure, because very little is known, not only in this country but abroad as well, of the foraminiferal fauna of the Triassic sediments. Professor VADÁSZ put at the author's disposal his own collected material, and likewise that of I. VENKOVITS; furthermore, rock samples were obtained from J. MEISEL, and from the well cuttings of the Tata Agricultural Cooperative, the latter having been selected by GY. VIGH. These samples were then completed by the author's own collection.

The material consists of Dachstein limestone and the interbedded greeny-grey clay and marly clay, from the localities Dorog, Tokod, Bajót and Tata.

In the literature, data concerning the microfossils of the Dachstein limestone are very scarce. In the year 1863 PETERS (1—244) reported that he thought to recognize the types *Vaginulina*, *Cuneolina*, *Flabellina* and *Globigerina* in the Dachstein limestone of the Alps and the Pilis Mountains (Hungary). He also stated the frequent occurrence of *Globigerina*, forming 80 per cent. for instance, of the Hallstatt limestone. According to PETERS, the genus *Orbulina* is also frequent, and a long-necked form, resembling *Lagena tenuis* BORN, may also be observed. HANTKEN, (2—193) studying in the year 1878 thin sections of the Dachstein limestone of the Dorog, Tokod, Bajót etc. localities, wrote the following: »... characteristic particles of microscopic size are seen, being most probably of organic origin, presumably Foraminifera. The cross sections of the corpuscles are circular, consisting apparently of spirals dissected into chambers, and lending a very remarkable microscopic textural pattern to the rock.« In 1884 HANTKEN somewhat changed his opinion, writing: »The Dachstein limestone is remarkably poor in Foraminifera. Its constituent particles are quite different, hitherto undeterminable, most probably vegetal organic corpuscles, lending a very remarkable microscopic texture to the rock. This is all

the more remarkable because the Dachstein limestone of the Alps consists chiefly, as described by PETERS, of Foraminifera, namely *Globigerina*.« In the same year this last reference is adopted by SCHAFARZIK (4—255): »as to the rocks of the Pilis, I can affirm most determinedly that they are entirely devoid of Foraminifera.« E. VADÁSZ [5] mentions two species of Foraminifera in his treatise on the stratigraphic position of the Dachstein limestone.

In the course of the study of the green clays interbedded with the Dachstein limestone, the relatively frequent occurrence of Foraminifera in some parts could be established. The green clay, mentioned also in literature, contains some greeny-grey layers of limy marl. It is to be stated, however, that not all of the samples from the diverse localities contained Foraminifera. So, for instance, some of the samples of the Tokod mine are totally sterile, and similarly, no Foraminifera at all were found in the green marly clay bedded into the Dachstein limestone of the Öregkő-hill at Bajót; on the other hand, in the thin section of the enclosing limestone they were quite common.

The following three types of sediment may be distinguished on the basis of the microfossils:

a) sediments containing tests of *Orbulina* (most frequently those of *O. porosa* TERQ. or of a form very closely related, about 0,2 mm in diameter);

b) infrequent deposits containing *Lagena* (a flatter, smooth-surfaced form and a spiked one, both of them occurring also in the weathered diabase tuffite of the *Protrachyceras reitzi* horizon of the middle Triassic at Felsőőrs) and finally

c) sediments containing the circular, spiral tests mentioned by HANTKEN in 1878.

The last type is frequent in thin sections of the Dachstein limestone sampled from the quarry of the Öregkő-hill at Bajót, from the quarry of the Kiskőszikla-hill at Dorog, and from the branching before the No IV/b slide in the Tokod mine. But the same is also seen on some old thin-section photographs in the Hungarian Geological Institute, prepared from the Dachstein limestone thin sections of Süttő, Dorog, Feketehegy, (County Veszprém), Eplény and Bakonybél, some of the photographs bearing annotations by HANTKEN.

The different faunal composition and the lack of fauna in the different samples of the green marly clay seem to prove either the existence of different types of this sediment, or the fact of diverse species having existed in different biotopes of the sea depositing the strata in question. The latter conclusion, however, seems to be in contradiction by the planctonic way of life of the *Orbulina* species, which, consequently, ought to be widespread, nearly ubiquitous. The green marly clay was deposited onto uneven bedding planes of the mighty limestone beds. The origin of its material according to VADÁSZ, may be explained by submarine solution.

Systematic description:

Family: *Peneroplidae*.Genus: *Triasina* nov. gen.*Triasina hantkeni* nov. sp.

The test consists of free, nearly circular chambers, parted by short radial walls and forming a planar spiral. The substance of the test is imperforated porcellaneous. It was not possible to observe the aperture on any of the specimens. Number of coils 7—9; on the external, latest coil of one of the specimens 34 chambers were counted. Sometimes some of the chambers are melted together. The surface of the test is covered by small nodes, arranged in the sense of the curvature of the test. The chambers are often filled with pyrite.

Diameter: 0,7 mm.

Thickness: 0,25 mm, but some specimens may be somewhat squatter.

Occurrence: in greeny-grey marly clay, No XII and Reimann shaft of the Dorog mine, in the Tokod mine, in well cuttings of the Agricultural Cooperative at Tata, at the depth of 321,50 m, and in the Dachstein limestone of the localities mentioned in the introduction.

Age: Rhaetian-Noric stage of the Upper Triassic. The vertical extension may be wider, however, if the remarks of SANDBERGER (7—192) and SALOMON (8—133) are taken into consideration. The former author characterised the Raibl formation as one of expressedly foraminiferous sediments, made remarkable by the frequent occurrence of a type of *Cornuspira*. SALOMON, on the other hand, describes fossils resembling *Cornuspira* from the Marmolata limestone. If by any means, these latter fossils were identical with *Triasina*, the extension of the new genus would have reached from the Ladinic to the Rhaetian stage of the Triassic.

Of the variations of the species *Triasina hantkeni* the var. *elliptica* may be mentioned, differing from the species by its more elongated contour line.

The genus most closely related to *Triasina* is apparently *Taberina*, described in 1945 by KEIJZER. *Labyrinthina* WEINSCHENK, 1951, also possesses a similar structure, but the tests of this genus are agglutinated, the coils of the spiral tests are of a smaller number, and the chambers possess a labyrinthoid character.

SUMMARY

The author describes the circular Foraminifera, previously observed by HANTKEN, occurring in the thin sections of the Dachstein limestone of Dorog, Tokod, Bajót, and the Bakony Mountains (Hungary). The study is based on material collected partly by himself and chiefly by E. VADÁSZ. It is remarkable that in some parts of the thin strata of soft green marly substance, interbedded with the Dachstein limestone, these Foraminifera are quite common, and can be separated from the material of the stratum by washing. It is to be mentioned that in some of the green marly beds only *Orbulina* occur, while in other parts the beds hold some flat, smooth-tested *Lagena* as well.

The Foraminifera observed in the thin sections of the Dachstein limestone, and likewise, in the diverse varieties of the green marly clay, proved to belong to a genus hitherto unknown

in literature. Systematically they may be relegated to the family *Peneroplidae*, and they are introduced into literature, in remembrance of their first observer, under the name *Triasina hantkeni*.

LITERATURE

1. *Peters, K. F.* : Ueber Foraminiferen im Dachsteinkalk. (Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. XII. p. 293, 1863)
2. *Hantken M.* : A magyar korona országainak széntelepei és szénbányászata. (Coal deposits and mining in the Countries of the Hungarian Crown. 1878)
3. *Hantken M.* : A magyarországi mész- és szarukövek görcsövi alkatáról. (On the microscopic habitus of the Hungarian limestones and cherts.) (Math. és Term.-tud. Értesítő II. p. 3731. 1884)
4. *Schafarzik F.* : Jelentés az 1883. év nyarán Pilishegységben eszközölt földtani részletes felvételtől. (Földt. Közl. XIV. p. 249. 1884.) — In German : Geol. Aufnahme d. Pilis-Gebirges u. d. beiden »Wachtberge« bei Gran. (Földt. Közl. XIV. p. 412. 1884)
5. *Vadász E.* : Die stratigraphische Stellung des Dachsteinkalks in der Umgebung von Budapest. (»Ethika«, 1920)
6. *Rozlozsnik P., Schréter Z. and T. Roth K.* : Az esztergomvidéki szénterület bányaföldtani viszonyai. (Geologic relations of the Esztergom mining district.) (Editions of the Földtani Intézet, 1922)
7. *Sandberger, F.* : Die Stellung der Raibler Schichten, Entgegnung, Foraminiferen in denselben. (Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanst. 1868. p. 190)
8. *Salomon, W.* : Geologische und palaeontologische Studien über die Marmolata. (Palaeontographica, XLII. p. i. 1895)
9. *Weynschenk, R.* : Two new Foraminifera from the Dogger and Upper Triassic of the Sonnewend Mountains of Tyrol. (Journ. Pal. vol. 25. p. 793. 1951)

ДАННЫЕ К СТРАТИГРАФИИ ИЗВЕСТНЯКА ДАХШТЕЙН

Л. Майзон

Резюме

Автор описывает обнаруженные в шлифах известняка Дахштейн в районах сс. Дорог, Токод, Байот, а также в горах Баконь еще Ганткеном круглые фораминиферы из материала, собранного им самим, а главным образом Э. Вадасом. Интересным является то, что в немошных зеленых, мягких мергелистых глинах, отложившихся среди известняка Дахштейн в районах Дорог и Токод, эти фораминиферы в некоторых местах являются частыми. Следует отметить, что отдельные прослойки зеленой мергелистой глины включают в себя только *Орбулины*, а в других местах редкие, плоские *Лагены* с гладкими раковинами.

Фораминиферы, обнаруженные как в шлифах известняка Дахштейн, так и в некоторых зеленых, мергелистых глинах, оказались относящимися к неизвестному до сих пор в литературе роду. С систематической точки зрения они относятся к семейству *Peneroplidae*, новая форма была введена в литературу по имени ее первого наблюдателя под названием *Triasina hantkeni* nov. gen., nov. sp.

Plate I

Triasina hantkeni n. sp. and *Triasina hantkeni* var. *elliptica*

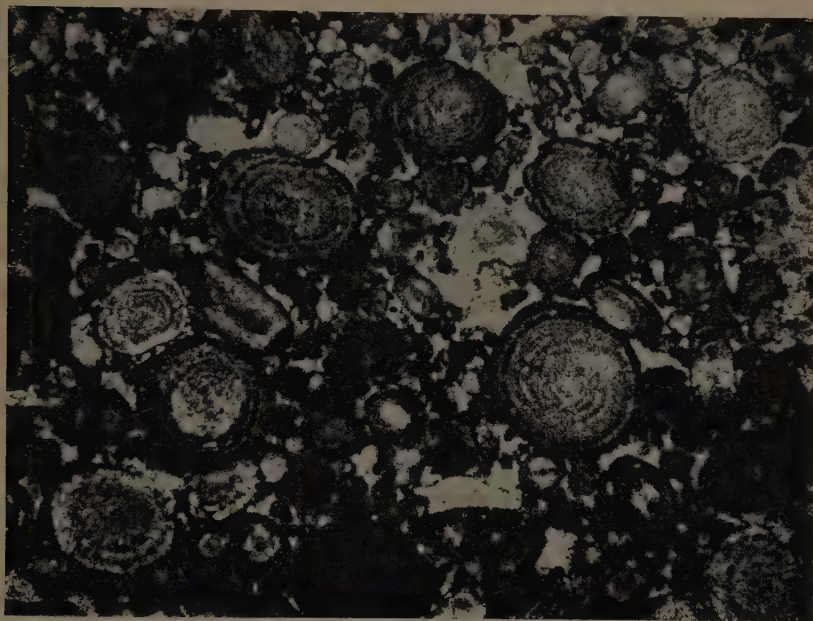


Fig. 1. Dachstein limestone (Dorog, quarry of the Kiskőszikla-hill, 60 x)

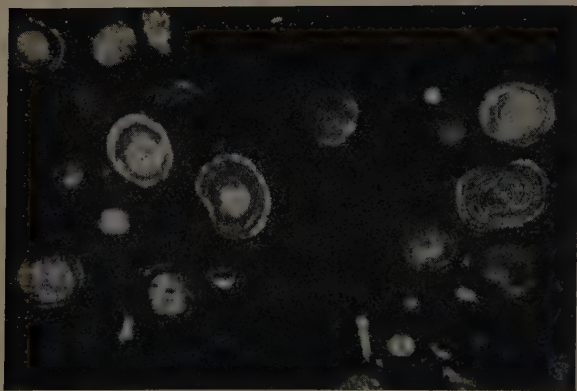


Fig. 2. Dachstein limestone (Bajót, quarry of the Öregkő-hill, 50 x)

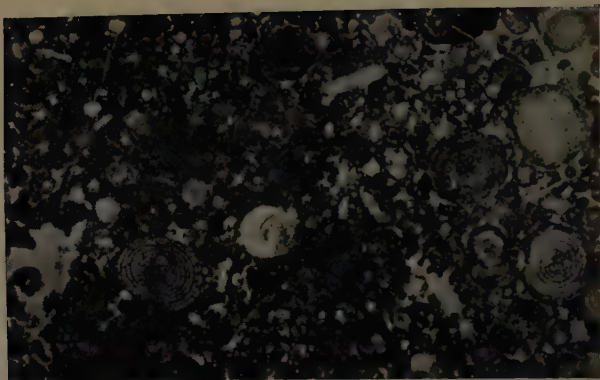
Plate II

Fig. 3

3. Dachstein limestone (Süttő, part of the original photograph by *Hantken*, 50 x)



Fig. 4

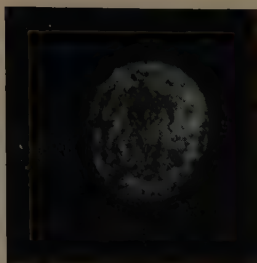


Fig. 5

4—5. *Triasina hantkeni* nov. sp. (Bajót, quarry of the Öregkő-hill, 120 x)

Plate III



Fig. 6

Triasina hantheni nov. sp. (Dorog, green, marly clay, 120x)

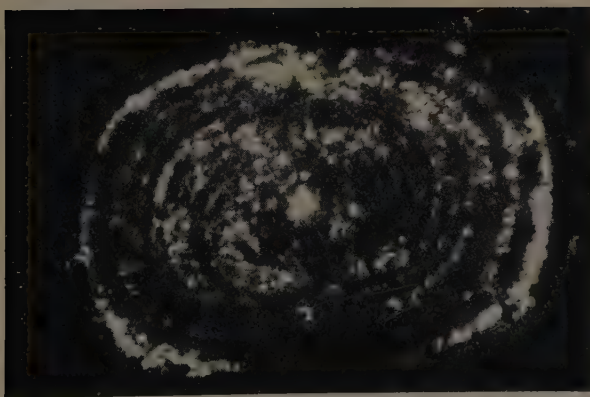


Fig. 7

7. *Triasina hantheni* nov. sp. var. *elliptica* (Dorog, green, marly clay, 120 x)

ОТНОСИТЕЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ В НЕКОТОРЫХ КИСЛЫХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ ВЕНГРИИ

Б. МАКРАНЦИ

Институт Экспериментальной Физики, Дебрецен, Венгрия

Поступило 25 II 1953

Летом 1947 г. проф. Ш. С а л а и и проф. А. Ф ё л ь д в а р и производили радиологическое исследование горных пород в горах Веленце, л летом 1949 г. — в горах Мечек. Из результатов этих исследований выяснилось, что содержание радиоактивных веществ в гранитах, аплитах, кислых магматических породах гор Веленце и гор Мечек больше, чем их обычное содержание в таких породах.

По исследованиям названных исследователей активность гранитовых пород гор Веленце почти равна, в то время как породы, более богатые цветными примесями, а также и пропитанные окисью железа породы показывают немного больше активности. Часть контактовых сланцев показывает аналогичную с гранитом активность, что можно объяснить усвоением вещества из гранитового расплава. Подобно значительную активность показывают кварциты, сильно пропитанные окисью железа. Их активность основывается на адсорбирующей радиоактивные вещества способности окиси железа. Эта активность происходит из вторичного накопления, которое выделилось из просачивающихся в породах растворов.

То обстоятельство, что более богатые цветными силикатами, а также содержащие окись железа граниты показывают большую активность, указывает на то, что ураний хранится в т. н. тяжелых минералах, которые большей частью являются железосодержащими (2).

В результате измерений проф. С а л а и было установлено, что кислые магматические породы гор Веленце содержат около 60—80 г/т тория и 6—7 г/т урания (1).

В связи с этими наблюдениями возникла проблема, равномерна ли активность в примесях этих пород, а именно в кварце, биотите и в полевом шпате, или же встречается ли радиоактивное вещество в некоторых примесях в более концентрированном виде?

О новом измерительном приборе, примененном для исследований, автор доложит на другом месте. Здесь приведены лишь результаты измерений.

По наблюдениям и устному сообщению проф. Фёльдвари, микроскопическими исследованиями было выявлено, что радиоактивные гало встречаются прежде всего в биотитах. С помощью их удельного веса, превышающего удельные веса остальных примесей, а также их парамагнитного поведения, получающегося из их значительного железосодержания, биотиты отделимы.

Отделение было осуществлено из измельченных в тонкий порошок пород отчасти тяжелой жидкостью (бромформом), и отчасти при помощи электромагнитного отделителя, konstruированного проф. Ш. Салаи.

Из наиболее активных пород были отделены две. Одной из них является гранит-порфир из района с. Патка, который был подвержен как бромформовому, так и магнитному отделению, а другой — гранит из с. Эрдёшмечке; после магнитного и бромформового отделения тот компонент отделенной бромформом части, удельный вес которого превышал величину 2,9, был подвержен дальнейшему магнитному отделению. Отделение было выполнено Ш. Салаи и А. Фёльдвари, которые применением вышеизложенного способа отделили биотит от остальных примесей. Отделенные таким путем фракции были переданы в распоряжение автора для определения радиоактивности.

Помимо упомянутых двух пород, автор также определил радиоактивность других пород, которые, правда, не были подвергнуты отделению, но знание активности которых важно с точки зрения дальнейших исследований.

Перед измерением породу в стальной ступке измельчили в порошок и ситами обеспечили размер частиц. Мы прилагали старание к тому, чтобы намеченное количество было обработано полностью, иначе просеиванием, может быть, уже производится отделение, и результаты измерений станут неверными.

Полученный таким образом порошок с размерами зерен меньше 0,3—0,4 мм в агатовой ступке измельчили в совсем тонкий порошок, чтобы очень мелкие радиоактивные зерна, включенные в породе, также появились на поверхности.

Этот породный порошок в слое 0,2 мм мы расстилали на тарелке диаметром в 44 мм измерительного прибора. Слой толщиной в 0,2 мм уже достаточно для того, чтобы полностью поглотить альфа-излучения, поступающие с низа слоя; таким образом загрязнения, остающиеся за разными и, может быть, очень активными образцами пород, на процесс измерения не имеют никакого влияния. Породный порошок мы расстилали на тарелке, имеющей фланец шириной в 2 мм и высотой в 0,2 мм, и по фланцу тарелки проводили металлическую линейку. Затруднения при расстилании вызываются тем, что частицы тонкого породного порошка лучше сцепляются одни к другим, чем ко дну тарелки. В этом можно помочь непрерывным, медленным боковым перемещением металлической линейки.

Хотя результаты измерений количеством измеренных в час импульсов дают только степень альфа-излучения испытуемой породы или сепарата, все же легко можно также сделать вывод о находящемся в испытуемой породе количестве радиоактивных веществ, так как согласно измерениям Ш. Салаи (1) в богатом биотитом граните с. Эрдёшмечке встречается $2,3-2,4 \cdot 10^{-6}$ г/т радия, $6,9-7,3$ г/т урания и $70-73$ г/т тория. Активность этой же породы в измерительном приборе автора равна 98 ± 9 частицам в час. Естественный эффект измерительного прибора (количество подсчитанных в час частиц при пустой тарелке, без активного вещества) автор измерял перерывами в течение приблизительно 50 часов, и в качестве средней величины результатов измерений были получены 9 частиц в час.

Вычисление указанных в результатах измерений погрешностей было произведено по формуле $n_1 \pm (n_1 + 2 \sqrt{n_0})$ где n_1 — количество подсчитанных импульсов, и n_0 — естественный эффект.

а) Результаты измерений образцов, происходящих из разных месторождений

№ п. п.	Породы и месторождения	активность/час
1.	Аплит, Эрдёшмечке, 1947 г.	90 ± 10
2.	Аплит, Эрдёшмечке, 1948/46	71 ± 9
3.	Бедный биотитом гранит, каменоломня Ретези	82 ± 8
4.	Мелкозернистый, бедный биотитом гранит	154 ± 12
5.	Гранит-порфир, Патка	66 ± 9
6.	Флюорит, Патка, шахта № II.	58 ± 9
7.	Выветрелый гранит, Фазекашбода, 1948/35	109 ± 11
8.	Амфиболовый андезит, Комло, каменоломня, 1948/55	77 ± 9
9.	Железистый фонолит, Кёвешд, 1948/53	108 ± 11
10.	Амфиболовый андезит или дацит, бурение Маорта, 1793/94,7 м	18 ± 7
11.	Пропилитизированный пиритовый дацит, бурение Маорта	14 ± 7

№ п. п.	Породы и месторождения	активность/час
12.	Филлит, бурение Маорта, Михальи, 1904—1905/3 м	47 ± 8
13.	Кварцево-пиритовый филлит, бурение Маорта, Михальи, 2499—2502 м	37 ± 8
14.	Парагнейс, Капошфё, бурение Маорта, 1129,75—1137 м	36 ± 8

б) Результаты измерений сепаратов

№ п. п.		актив- ность/час	обога- щение
1.	Гранит-порфир, Патка, ферма Шаги	80 ± 9	1
2.	1, отделенный	209 ± 7	2,6
3.	электромагнитом	63 ± 8	0,8
4.	1, отделенный	420 ± 14	5,2
5.	бромформом	58 ± 8	0,7

6. Гранит, Эрдёшмечке		98 ± 9	1
7. 6, отделенный	{ магнетическая часть	90 ± 8	0,9
8. электромагнитом		128 ± 9	1,3
9. 6, отделенный бро-	{ часть с удельным весом		
10. моформом (100 г)		157 ± 10	1,6
	{ часть с удельным весом		
	{ выше 2,9 (19,51 г)	98 ± 9	1
	{ меньше 2,9 (86,51 г)		
11. Сепарат, приведен-	{ магнетическая часть		
ный под № 9, отде-		176 ± 9	1,8
ленный электромаг-	{ (11,32 г)		
нитом (19,51 г)		429 ± 12	4,3
	{ немагнетическая часть		
	{ (1,27 г)		

Данные, приведенные в графе «Обогащение» таблицы, предоставляются частным активности сепарата и исходной породы.

Из результатов измерений выявляется, что в то время, как у гранит-порфира с. Патка бромформовым отделением можно достичь 5,2-кратное обогащение, у гранита с. Эрдёшмечке в результате этого же способа получается лишь 1,6-кратное обогащение. Это позволяет сделать вывод, что активное вещество встречается не только в биотите, а также и в остальных примесях, но выявить его микроскопическим путем труднее, так как в этих минералах изменение цвета под действием излучения не возникает.

Электромагнитное отделение, примененное у гранита с. Эрдёшмечке после отделения бромформом, вызвало 4,3-кратное обогащение именно у немагнетического компонента, что подтверждает вышеуказанное предположение.

РЕЗЮМЕ

Для изучения вопроса о том, имеется ли радиоактивное вещество в примесях гранитов, аплитов и кислых магматических пород гор Веленце и гор Мечек, или же содержится ли оно в обогащенной степени в одной из примесей, пришлось конструировать электронный пропорциональный усилитель, которым активность примесей измерима даже в случае минимальных количеств (примерно 0,5 г), ожидаемых при неоднократных отделительных процессах. На основании результатов измерений можно сделать вывод, что активное вещество встречается не только в биотите, но также и в других примесях.

Измерительный прибор был изготовлен и исследования были проведены в Институте экспериментальной физики Дебреценского Университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Szalay S.: Relationes Ann. Inst. Geol. Hung. B.) Disputationes. Vol. X, 1948
2. Földvári A.: Relationes Ann. Inst. Geol. Hung. B.) Disputationes. Vol. X. 1948
3. Makranczi B.: Mérés és automatika. (Измерение и автоматика) 1, 1953 p. 161

RÉPARTITION RELATIVE DE LA RADIOACTIVITÉ DANS LES PARTIES
CONSTITUANTES DE QUELQUES ROCHES ACIDES ÉRUPTIVES DE LA HONGRIE

Par

B. MAKRANCZI

Institut de Physique expérimentale, Debrecen, Hongrie

Afin d'examiner la question, si la matière radioactive se trouve aussi dans les parties constituantes des granites, des aplites et des roches acides magmatiques des montagnes de Velence et Mecsek, ou bien si un des éléments la contient dans une mesure plus abondante, il fallait construire un amplificateur proportionnel à tubes électroniques, avec lequel l'activité des parties constituantes peut être mesurée même en cas des quantités minimales (0,5 g environ), qu'on peut attendre dans les procédés de séparation réitérés. Des résultats des mesurages on peut tirer la conclusion, que la matière active se trouve non seulement dans la biotite, mais dans les autres composants aussi.

L'appareil de mesurage fut construit et les examens furent accomplis à l'Institut de physique expérimentale de l'Université de Debrecen.

LES MINÉRAUX FERRIFÈRES DES BAUXITES

Par

E. NEMECZ

Université des Industries Chimiques Lourdes, Veszprém, Hongrie

Les conditions géologiques des gisements de bauxite hongrois ont déjà fait l'objet de nombreuses études de la part de nos chercheurs. Des recherches approfondies sont en cours concernant la composition minéralogique de la bauxite, mais comme les méthodes employées se sont avérées impropres à la détermination des minéraux ferrifères, il a semblé utile d'entreprendre l'étude des bauxites hongroises par une méthode appropriée à ce sujet.

Il est possible de déterminer par la radiographie les grains de minéral ferrifère de dimensions telles qu'on trouve en général dans les bauxites. Cependant il est connu que l'analyse par les rayons X est plutôt insensible pour les composants présents en petite quantité, si la fixation des rayons reflétés se fait sur film. En se servant du rayonnement $\text{FeK}\alpha$ nous avons pu déceler le quartz en 2 à 3% et l'hématite en 4 à 5% des cas, après une exposition de 4 à 5 heures, et la limite à démontrer les autres minéraux de la bauxite a été sensiblement la même.

Au cours de l'examen qualitatif on peut aisément distinguer les uns des autres les minéraux ferrifères de la bauxite, mais quant aux minéraux allitiques la délimitation présente quelques difficultés. La cause en est que pour presque chaque minéral à oxyde ou à oxyhydroxyde de fer il y a un minéral à oxyde ou à oxyhydroxyde d'aluminium possédant la même structure, qui donne les mêmes séries de raies et ne présente des différences que dans le cas de variations dans les dimensions de la maille et la conformation spéciale du facteur structural. (Tableau I.)

Tableau I

Minéral ferrifère	Groupe spatial	Minéral aluminifère
Lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$..	Amam	Boehmite $\gamma\text{-AlOOH}$
Goethite $\alpha\text{-FeOOH}$	Pbnm	Diaspore $\alpha\text{-AlOOH}$
$\beta\text{-FeOOH}$	—	—
Wüstite, FeO	—	—
Magnétite, Fe_3O_4	Fd3m	—
Maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fd3m	$\gamma\text{-alumine } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	R 3 c	Corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

En prenant en considération aussi les autres minéraux de la bauxite, on a dû se rendre compte des nombreuses coïncidences de raies dans la chambre à rayon 90π . Comme la séparation des raies superposées par l'agrandissement du rayon de la chambre n'est pas faisable à cause d'autres inconvénients qui surviennent, nous avons fait des mesures d'intensité précises dans le cas des coïncidences des raies. Mais dans la plupart des cas une ou deux raies caractéristiques du minéral en question ont aussi été visibles à part.

Nous avons préparé des radiogrammes de 45 échantillons de bauxite ou de matériaux bauxitiques, non compté les argiles ordinaires. Les échantillons proviennent des endroits suivants: Gánt, Iszkaszentgyörgy, Urkut, Halimba, Nyirád, Nagyarsány, Nézsza, Bihar (Roumanie), Pelsőc-Horka (Tchécoslovaquie), Sifernik (Slavonie), Tungar Hill et Bagru Hill (Inde).

Ces investigations ont donné pour résultat que dans la bauxite et dans les roches bauxitiques le fer est toujours présent sous forme cristalline, pour la plupart comme hématite. Dans les roches sédimentaires on a pu aussi établir qu'il y a corrélation entre l'apparition de l'hématite et la teneur en minéraux allitiques de la roche.

Dans les argiles marines ordinaires on ne peut pas démontrer la présence de minéraux ferrifères, pas même par l'analyse aux rayons X, il faut donc supposer que la partie du fer non liée à d'autres minéraux y est à l'état amorphe. Mais il faut remarquer que selon certains auteurs l'oxide de fer amorphe des argiles est constitué en réalité par de la goethite très finement divisée et ce n'est que les dimensions infiniment petites des cristaux qui empêchent qu'on puisse en obtenir les raies de la goethite. La fraction inférieure à 2μ des argiles marines est donc caractérisée par les minéraux suivants: beaucoup d'illites (ou en général des minéraux de phyllosilicates micacés), beaucoup de quartz, en quelques cas un peu de kaolinite, éventuellement de la calcite.

Parmi les échantillons examinés la composition minéralogique de l'argile rouge bauxitique recouvrant le calcaire triasique de Pelsőc—Horka, ressemble en partie à celle de l'argile marine, mais par suite de son origine terrigène elle en diffère aussi. La ressemblance consiste dans la haute teneur en quartz et l'absence des minéraux ferrifères, quoique les 10.2% de Fe_2O_3 de l'analyse suffiraient en tout cas pour que les raies du minéral ferrifère puissent se présenter (II-1, III-1). D'autre part il en manque le minéral d'argile micacé, qui est remplacé par de la montmorillonite. La part de la kaolinite est aussi faible. Les minéraux allitiques manquent malgré la teneur en Al_2O_3 relativement haute.

Le radiogramme (III-2) de l'argile rouge d'Urkut contient des raies distinctes d'hématite. A côté de l'hématite on a pu y déceler un minéral montmorillonite et de la kaolinite. Comme l'hématite, selon les conclusions qu'on peut tirer de ces observations, ne se forme qu'au cours d'un processus de transformation allitique, nous avons fait aussi l'analyse différentielle thermique de

Tableau II

	1	3	4
Al_2O_3	28,20	29,11	61,36
SiO_2	49,46	41,69	0,48
Fe_2O_3	10,20	15,10	5,20
TiO_2	1,40	1,85	2,90
MnO_2	0,08	—	—
P_2O_5	1,01	—	—
H_2O^+	9,16	12,25	29,06

1. Argile rouge de Pelsőc-Horka

2. Bauxite de Sifernik

4. Bauxite de Tungar Hill

Analyse : T. Gedeon

l'échantillon. La courbe présente à 320° C un petit minimum endothermique net (fig. 1), qu'on pourrait attribuer à l'hydrargillite ou à la lépidocrocite. Mais la

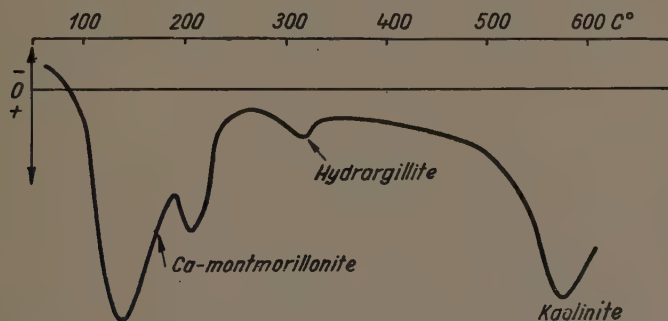


Fig. 1. Courbe différentielle thermique de l'argile rouge d'Urkut

présence de la lépidocrocite est exclue d'une part par le fait que sa ligne forte 6,25 kX, qui se serait présentée sans entraves sur le radiogramme, manque, d'autre part par la constatation générale que la lépidocrocite ne se trouve pas en compagnie de la bauxite. En tout cas, il faudra vérifier cette observation par un examen au tube Geiger—Müller, mais nous pouvons dès maintenant considérer comme très vraisemblable que dans l'argile rouge d'Urkut il y a de l'hydrargillite.

Il est remarquable que la bauxite de Sifernik, dont la composition chimique ne diffère pas beaucoup de celle de l'argile rouge de Pelsőc-Horka (II-3), et qui certainement contient assez d'acide silicique pour que toute la teneur en aluminium puisse s'y trouver en combinaison silicatée, contient de la boehmite. Dans son radiogramme (III-3) l'hématite est représentée par des lignes fortes, en

même temps l'élargissement de la raie 2,508 kX indique des grains de cristaux d'une grandeur de 10^{-5} à 10^{-4} cm, elle contient aussi beaucoup de kaolinite et un peu de montmorillonite.

Nous avons pu constater la présence de l'hématite aussi dans les *bauxites de l'Inde* (III-4). Dans la bauxite de Tungar Hill il n'y a, pour ainsi dire, que de l'hydrargillite et de l'hématite, et l'on n'observe que très peu de montmorillonite.

Tableau III
Évaluation des radiogrammes Debye—Scherrer

dhkl(en kX) :

1	2	3	4
14,83 e Mo	14,75 gy Mo	14,60 k Mo	14,73 igy Mo
7,14 igy K	7,12 k K	7,14 k K	4,83 ie Hi
4,45 } K, Q	4,33 k K	6,20 e B	4,344 e Hi
4,23 } ke	3,54 k K	4,37 e K	3,310 k Hi
3,73 gy K	2,69 k He	3,66 ke He	3,159 k Hi
3,54 gy K	2,48 e K	3,55 ke K	2,453 e Hi
3,344 ie Q	2,29 k K	3,15 k B	2,375 e Hi
2,56 } k Mo	2,18 k He	2,687 e He	2,273 k Hi
2,46 } k Mo	1,979 k K	2,542 } e He	2,191 igy He
2,28 k Q	1,834 gy He	2,488 } e He	2,040 e Hi
2,12 k Q	1,777 k K	2,331 d K	1,989 k Hi
1,983 k Q	1,685 k He, K	2,195 k He	1,914 e Hi
1,683 d Mo	1,489 gy Mo	1,978 gy K	1,801 e Hi
1,542 k Q	1,444 gy He	1,840 e He	1,746 ie Hi
1,493 gy Mo, K	1,425 gy K	1,691 e He	1,589 e Hi, He
1,377 ie Q	1,233 igy K	1,660 gy K	1,483 gy He
1,289 gy Mo	1,135 gy He	1,595 gy He	1,445 gy He
1,178 kgy Q	1,100 gy He	1,487 e He, K	1,406 k Hi
1,150 gy Q	etc.	1,451 e He, K	1,359 k Hi
etc.		1,427 igy K	1,208 k Hi
		1,380 gy B	1,143 k Hi
		1,308 ke He	
		1,296 igy B	
		1,254 igy He	
		etc.	

Abréviations : igy = très faible, gy = faible, k = moyen, e = fort, ke = fort moyen, ie = très fort, d = diffus, Mo = montmorillonite, K = kaolinite, Q = quartz, He = hématite, B = boehmite, Hi = hydrargillite.

1. Argile rouge de Pelsôc-Horka
2. Argile rouge d'Urkut
3. Bauxite de Sifernik
4. Bauxite de Tungar-Hill

La bauxite provenant de 28,60 à 33,90 m de profondeur dans le sondage *No 104 d'Urkut* (IV-5, V-5) ressemble beaucoup, quant à sa constitution minéralogique, à la bauxite de Tungar Hill. Elle contient beaucoup d'hématite et aussi un peu de goethite, la quantité de la kaolinite est considérable, la présence de la montmorillonite est probable, tandis que l'hydrargillite est le seul minéral allitique. Sous ce point de vue elle représente un nouveau type parmi les bauxites de Hongrie.

Dans la bauxite moyenne de Gánt (IV-6, V-6) la goethite est toujours présente. La lépidocrocite y manque certainement. L'hématite s'y trouve toujours en quantité considérable et presque égale à celle de la goethite. L'on ne peut exclure certainement la présence de la chamosite, ni la supposition qu'une partie du fer se trouve dans de la boehmite par voie de substitution isomorphe. Dans certains radiogrammes on voit des raies de boehmite qui sont déplacées quelque peu dans la direction de la lépidocrocite. Mais les échantillons divergent sous ce point de vue, parce que p. e. la pâte rose pâle de la bauxite pisolitique de Gánt contient des cristaux parfaits de boehmite. Les pisolithes luisantes, de 1 à 2 mm de diamètre, sont constituées presque entièrement d'hématite, avec très peu de boehmite. Son radiogramme est presque identique à celui de la pisolithe latéritique de Bagru Hill, avec la seule différence que la quantité de la boehmite est un peu moindre dans l'échantillon de l'Inde. Celui-ci est encore remarquable par ce que sa teneur en Al_2O_3 n'est que de

Tableau IV

	5	6	7
Al_2O_3	45,0	55,31	4,89
SiO_2	10,8	6,74	21,58
Fe_2O_3	20,3	20,20	51,05
TiO_2	2,0	2,75	0,50
MnO_2	—	—	—
P_2O_5	—	—	—
Autres	—	—	—
Perte d'ignition	21,7	—	21,98

5. Urkut, sondage No. 104, 28,90 m

6. Gánt, exploitation à jour nord

7. Bagru Hill, pisolithe latéritique

Analyse : M. Máriássy (5.6)
T. Gedeon (7)

4,89% (IV-7, V-7), outre une teneur en silice de 21,58%. L'aluminium se trouve dans de la montmorillonite et de la boehmite, mais comme on ne peut pas y démontrer du quartz, il est certain que la silice s'y trouve en grande partie à

l'état amorphe. La composition minéralogique de la pâte des pisolithes de Gánt est tout juste le contraire de celle de la pisolithe ; c'est la boehmite qui domine dans la pâte et l'on ne voit que très peu de raies d'hématite et une seule de magnétite.

Tableau V
Évaluation des radiogrammes Debye—Scherrer

5			6		8		7				
7,12	k	K	6,23	ie	B	14,50	k	Mo	3,67	k	He
4,84	ke	Hi	4,10	d	G	6,25	d	B	3,15	gy	B
4,34	e	Hi, K	3,51	gy	K, Ch?	3,66	k	He	2,685	e	He
4,14	k	G	3,809	e	B	3,13	igy	B	2,505	e	He
3,55	e	K	2,687	k	G, He	2,688	ie	He	2,339	k	B
2,69	e	He, G?	2,441	gy	G	2,506	e	He	2,197	k	He
2,55	k	K	2,377	e	B	2,347	igy	B	1,833	e	He
2,435	k	G	2,200	gy	He	1,833	k	He	1,685	e	He
2,365	k	Hi	2,003	igy	Ch?	1,690	e	He	1,654	gy	B
2,192	d	He	1,975	k	B	1,593	gy	He	1,589	gy	He
1,986	k	K	1,892	e	B	1,483	k	He	1,480	e	He
1,841	gy	K	1,765	gy	B, G	1,449	e	He	1,445	e	He
1,793	igy	Hi	1,705	gy	G	1,307	k	He	1,375	gy	B
1,693	d	G, He	1,659	gy	B	1,254	gy	He	1,308	d	He
1,481	k	He	1,529	igy	B	1,185	igy	He	1,251	gy	He
1,451	k	He	1,485	igy	He	1,135	gy	He	1,159	igy	B
1,404	igy	Hi	1,445	k	B	1,101	k	He	1,134	gy	He
1,307	k	He	1,430	gy	B	1,050	k	He	1,098	k	He
etc.			1,381	gy	B	etc.			1,052	k	He
			1,305	k	B, G, He				etc.		
			1,175	igy	B						
			etc.								

Abréviations : G = goethite, Ch = chamosite, pour les autres voir le tableau III.
5. Urkut, sondage No. 104, 28,90 m
6. Gánt, exploitation à jour nord
7. Bagru Hill, pisolithe latéritique
8. Gánt, pisolithe

La composition minéralogique des bauxites de Nyirád et de Halimba est remarquablement la même. Plus tôt l'on a déjà établi la présence de l'hydrargillite dans la bauxite de Nyirád, et même la prépondérance de ce minéral dans la bauxite de Halimba. Dans les échantillons de bauxite provenant de l'exploitation actuelle (d'après les analyses faites sur 5 échantillons de Nyirád et 3 échantillons de Halimba) on n'a pu démontrer que de la boehmite. Le minéral ferrique

est de l'hématite à Halimba ; à Nyirád, à côté de l'hématite, il y a aussi un peu de goethite (VI-9.a—VI-9.e, VI-10, VII-9.a, VII-10).

Tableau VI

	9/a	9/b	9/c	9/d	9/e	10
Al ₂ O ₃ ...	58,46	57,35	56,32	57,60	54,08	52,07
SiO ₂	,85	2,0	2,20	1,34	4,22	6,10
Fe ₂ O ₃	24,30	24,50	24,90	24,80	25,50	24,20
TiO ₂	3,05	2,94	3,10	3,0	3,10	2,65
CaO	—	—	—	—	—	1,13
MgO	—	—	—	—	—	0,09
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	0,35
Autres ..	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	—
Perte d'ignition	12,34	12,20	12,48	12,26	12,10	13,18

9.a—9.e Nyirád, 10. Halimba

Analyse : M. Máriássy

L'échantillon de Nagyharsány contient aussi de la boehmite. Le fer est contenu surtout dans l'hématite, mais c'est le seul échantillon de bauxite, dans lequel on ne peut pas exclure avec certitude la présence de la lépidocrocite.

L'occurrence d'Iszkaszentgyörgy est la plus variée de toutes les bauxites de la Hongrie. Nous avons examiné 7 échantillons de bauxite provenant de ce gisement. Un de la moyenne de la production actuelle, et 3—3 des échantillons à module de 6 à 7, de 7 à 10, et supérieur à 10, des sondages d'exploration établis sur le territoire des puits Kincses et Joseph.

Dans la bauxite de l'exploitation actuelle, le minéral ferrifère est constitué de goethite avec de l'hématite en quantité moindre. Une partie du fer peut se trouver en combinaison silicatée, parce que ni l'intensité des raies de la goethite, ni celle des raies de l'hématite ne semblent pas être en proportion avec la teneur en fer de 19% figurant dans les analyses. Quant à la teneur en fer éventuelle de la boehmite, on peut faire la même remarque qu'à la boehmite contenue dans la bauxite de Gánt. L'hydrargillite est l'autre minéral allitique, la kaolinite fait défaut. Dans cet échantillon l'apparition de la raie 13,59 Å est remarquable. Cette raie, notamment, indique la présence d'un minéral montmorillonite de structure mixte. Si celui-ci contient des couches de nontronite, une partie du fer peut être présent dans ce minéral. La présence de ce minéral montmorillonite distingue la bauxite d'Iszkaszentgyörgy de toutes les autres bauxites hongroises employées dans la fabrication de l'aluminium. L'identification de ce minéral montmorillonite présente de grandes difficultés, même par l'analyse thermique différentielle. D'une part, à cause de sa petite quantité, d'autre part à cause de sa constitution mixte il ne donne pas de courbe thermique caractéristique ; celle-ci

Tableau VII
Évaluation des radiogrammes *Debye—Scherrer*

9/a			10		
6,24	e	B	6,25	e	B
4,14	igy	G	4,22	gy	
3,67	gy	He	3,68	gy	He
3,506	gy	He	3,54	gy	K
3,162	e	B	3,153	e	B
2,688	e	He, G?	2,679	k	He
2,510	k	He	2,495	k	He, K
2,339	e	B	2,338	e	B
2,201	gy	He	2,195	k	He
2,050	igy	HemG	1,846	e	B
1,976	gy	B	1,762	k	B
1,860	ie	B, He	1,689	gy	He
1,768	gy	B	1,655	gy	B, K
1,694	k	He, G	1,524	gy	B
1,661	k	B	1,480	k	HemK
1,597	gy	He	1,447	gy	He, B
1,524	k	B	1,431	gy	B
1,485	k	He	1,380	g	B
1,443	e	B, He	1,309	k	He
1,431	k	B	1,176	igy	B
1,384	k	B	1,158	igy	B
1,309	ie	B, He	1,133	k	He
1,255	igy	He	etc.		
1,205	igy	B			
etc.					

9/a. Nyirád. Le radiogramme des échantillons 9/b—d est pratiquement identique à 9/a
10. Halimba.

baisse graduellement entre 100° et 300° C, mais vers 700° C elle présente un faible mouvement endothermique, ce qui est caractéristique, en général, de la montmorillonite.

La bauxite des sondages d'exploration ressemble dans ses traits principaux à la bauxite moyenne d'Iszkaszentgyörgy. Dans les échantillons au plus petit module les raies de la kaolinite font leur apparition dans le spectrogramme.

Enfin, dans les bauxites à diaspore le minéral ferrique est toujours l'hématite (IX-13.a). Quant à la bauxite de Nézsa nous avons examiné les échantillons de János Kiss. Ils contiennent toujours de l'hématite excepté l'échantillon No

Tableau VIII

	11	12/a	12/b	13/a	13/b
Al ₂ O ₃ ...	54,76	49,68	53,58	34,66	57,30
SiO ₂	2,03	12,30	5,42	29,03	22,71
Fe ₂ O ₃	19,0	15,80	19,0	22,24	2,47
TiO ₂	3,05	,85	,80	1,49	2,91
CaO	—	1,80	,55	—	—
MgO	—	,70	,14	—	—
SO ₃	—	2,70	2,20	—	—
P ₂ O ₅	—	,01	,010	—	—
V ₂ O ₅	—	,010	,026	—	—
MnO	—	,10	,014	—	—
CO ₂	—	1,27	,036	—	—
Perte d'ignition	21,16	18,70	20,34	12,58	14,61

11. Iszkaszentgyörgy, moyenne

12/a. Kincses 6 à 7 m

12/b. Kincses 10 m

13/a. Nézsa (N-4)

13/b. Nézsa (N-4 a)

Analyse : M. Máriássy (11—12b)
T. Gedeon (13 a—b)

4/a (IX-13.b) qui ne donne pas de raies de ce minéral ferrifère, mais cela a pour cause que la teneur en fer n'est que 2% (VIII-13.b). Par contre, dans cet échantillon les raies du diaspoire sont tellement fortes, que l'on peut y supposer la présence d'acide silicique amorphe. L'échantillon de *Fatea Arsa* ne contient, à part de l'hématite, que du diaspoire.

Nous pouvons résumer les résultats concernant les minéraux ferrifères des bauxites comme suit :

1. Le fer se trouve dans toutes les bauxites à l'état cristallin. On ne peut pas établir une corrélation directe entre les différents minéraux ferrifères et allitiques, tout au plus en tant que la goethite ne se trouve que dans les bauxites à hydrargillite-boehmite et qu'elle manque toujours dans les bauxites à diaspoire. Puis, la goethite ne se trouve jamais comme seul minéral ferrifère, mais elle est toujours accompagnée de plus ou moins d'hématite. La lépidocrocite ne se trouve jamais dans les bauxites, quoique dans un cas nous n'avons pu exclure, avec certitude, sa présence. La goethite se forme dans la nature par le vieillissement de gels d'oxyde ferrique basique, tandis que la lépidocrocite se forme par l'oxydation des composés ferreux. L'absence de la lépidocrocite dans les gisements de bauxite indique, en harmonie avec les résultats d'autres recherches, que le processus allitique s'est effectué dans un milieu d'oxydant.

Tableau IX
Évaluation des radiogrammes *Debye—Scherrer*

11			12/a		13/a		13/b	
13,59	k	Mo	7,12	K	7,16	K	7,10	K
6,24	e	B	6,24	B	4,44	K	4,42	K
5,44	d	?	5,43	?	4,15	K	4,06	K
4,84	e	Hi	4,82	Hi	3,98	D	3,91	D
4,161	k	G	4,85	Hi	3,669	He	3,55	D
3,508	igy	He	4,33	Hi	3,549	K	3,15	D
2,688	igy	He	4,16	G	2,697	He	2,549	D, K
3,165	ke	B	3,55	K	2,553	K, D	2,483	K
2,931	k	He	3,161	B	2,502	He	2,126	D
2,457	ke	Hi, Mo	2,700	He, G	2,338	K, D	2,064	D
2,337	k	B	2,549	K	2,208	He	1,979	K
2,243	gy	G	2,433	G	2,131	D	1,886	D
2,181	gy	G	2,381	Hi	2,073	D	1,703	D
2,035	gy	Hi	2,336	B	1,987	K	1,624	D
1,996	gy	Hi, G	2,070	Hi(D?)	1,837	He	1,603	D
1,915	igy	Hi	2,062	He	1,662	K	1,477	D
1,861	e	B	1,975	B	1,633	D	1,420	D
1,804	igy	Hi	1,920	Hi	1,608	D, He	1,397	D
1,745	igy	Hi	1,85	B	1,485	He	1,370	D
1,711	d	G, Mo	1,825	He, Hi	1,447	He	1,334	D
1,673	gy	G	1,763	B	1,425	K, D	1,323	D
1,600	igy	He	1,710	G	1,307	He, D	1,300	D
1,495	gy	Mo	1,659	B	1,284	D	1,284	D
1,443	gy	B	1,637	?(D?)	1,186	He	1,202	D
1,413	k	G, B	1,491	He, B, K	1,100	He	1,171	D
1,373	gy	B	1,456	B, He				
1,316	e	B, Mo	1,426	B				
1,218	gy	B	1,382	B				

Abréviations : D = diaspore, pour les autres voir les tableaux III et V.

2. La présence de l'hématite dans une roche argileuse indique un processus de formation allitique. Si dans la roche argileuse, il n'y a pas d'hématite, il n'y a non plus des minéraux allitiques. La formation de l'hématite dans une période précoce du processus allitique, selon toute probabilité à travers la boehmite, produit primaire de l'altération des minéraux ferrifères des roches éruptives, laisse conclure à ce que dans ce stade du processus allitique une forte tendance à déshydratation a dû prévaloir.

3. Il n'y a pas de corrélation entre les minéraux ferrifères et les minéraux siallitiques de la bauxite. L'hématite s'y trouve également en compagnie de la kaolinite, de la montmorillonite et même de l'acide silicique amorphe, mais nous n'avons pas décelé la présence simultanée du quartz et de l'hématite. Cependant il est bien probable que les hydrosilicates qui se trouvent ensemble avec l'hématite, sont les produits d'une resilification secondaire qui a eu lieu dans l'emplacement actuel du gisement de bauxite.

4. Comme la présence de la montmorillonite est certaine et celle de la chamosite pouvait être rendue probable, au moins dans un cas, il se peut qu'une partie du fer est combinée avec des silicates, ou bien elle peut se trouver, rarement, dans la construction de la boehmite.

La quantité de fer sous forme de magnétite et d'ilménite est insignifiante en comparaison avec la teneur totale en fer des bauxites.

R É S U M É

L'auteur a examiné par la méthode de la radiographie la nature des minéraux ferrifères dans 45 échantillons de bauxite et dans un grand nombre d'argiles ordinaires. Selon les résultats de ces recherches, on ne peut pas démontrer des minéraux ferrifères cristallins dans les argiles ordinaires. Si l'on trouve dans une roche argileuse de la goethite et surtout de l'hématite, on peut aussi y démontrer des minéraux à hydrate d'aluminium (hydrargillite, boehmite).

Dans des bauxites hongroises contenant de l'hydrargillite et de la boehmite, on trouve dans tous les cas, à côté de l'hématite toujours présente, de la goethite en quantité moindre, mais l'auteur n'a jamais trouvé de la lépidocrocite.

Dans la bauxite, il n'y a pas de corrélation entre les espèces de minéraux ferrifères et les minéraux aluminifères et silicatés, outre que dans la bauxite à diaspore il n'y a jamais de la goethite. Le minéral dominant est toujours l'hématite, accompagnée de kaolinite, de montmorillonite (rarement) et même de gel d'acide silicique amorphe, mais l'auteur n'a pas rencontré de quartz en quantité démontrable.

ЖЕЛЕЗИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ БОКСИТОВ

Э. Немец

Р е з ю м е

Результаты исследований, касающихся железистых минералов бокситов, могут быть сведены к следующему:

1. Железо во всех бокситах встречается в кристаллическом состоянии. Среди разновидностей железистых и аллитовых минералов непосредственная связь не могла быть установлена, не подлежит, однако, сомнению, что гетит встречается лишь в гидраргиллитовых-бемитовых бокситах, а в диаспоровом никогда. При этом гетита ни в одном из исследованных случаев не обнаружено в качестве единственного железистого минерала, а всегда в сопровождении большего или меньшего количества гематита. Лепидокрокит в бокситах не встречается, хотя в одном из случаев не оказалось возможным исключить с полной несомненностью его присутствие. Гетит в природе возникает посредством старения основных гелей окиси железа, а лепидокрокит — вследствие окисления соединений двухвалентного железа. В соответствии с исследованиями другого направления отсутствие лепидокрокита в бокситовых залежах следовательно указывает на то, что процесс аллитизации происходит в окислительной среде.

2. Присутствие гематита в глинистой породе свидетельствует об аллитизации. Если в глинистой породе гематит не встречается, то аллитовые минералы также отсутствуют. На основании проникновения гематита в ранней фазе аллитизации, по всей ве-

роятности, через бемит, как первичный продукт после разложения железосодержащих минералов магматических пород, можно прийти к заключению, что в этой фазе аллитизации должно предъявляться сильное водоотнимающее действие.

3. Между минеральными видами железа и сиалитовыми минералами боксита не существует никаких связей. Гематит одинаково встречается рядом с каолином, монтмориллонитом и даже аморфной кремнекислотой, но совместное месторождение кварца и гематита не было обнаружено. Однако весьма вероятно, что встречающиеся рядом с гематитом гидросиликаты являются продуктами вторичной, повторной силицификации, происходившей в настоящем местоположении боксита.

4. Ввиду того, что монтмориллонит наверно, а шамозит в одном из случаев, по всей вероятности, встречался, часть железа может быть связана и с силикатами или же в редких случаях располагается в структуре бемита. Содержание железа, связанное с магнетитом и ильменитом, по сравнению с общим содержанием железа в бокситах, лишь незначительно.

STUDIEN ÜBER DIE GEOCHEMISCHE MIGRATION DER ELEMENTE. III. TEIL

ÜBER DIE ROLLE DER OXYDATIONS- GRADE, DER IONENWICHTEN UND DER
IONENPOTENTIALE IN DER GESTEINSMETAMORPHOSE

Von

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

Lorand Eötvös-Universität, Budapest

Vorgetragen in der Sitzung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 10 Dezember 1952

Zu einer näheren petrographischen Untersuchung der in der vorherigen Abhandlung [1] nachgewiesenen geochemischen Wertigkeitsregeln hat sich die statistische Untersuchung des Eisenoxydationsgrades $\left(O_{Fe} = \frac{2Fe_2O_3 \text{ Gewichts}\%}{FeO \text{ Gewichts}\%} \right)$ bei den Magmatiten als geeignet erwiesen. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sollen nun diese Untersuchungen auch auf die metamorphen Gesteine ausgedehnt werden. Hierdurch wird nicht nur die Wertigkeitsregel, sondern auch eine der wichtigsten Migrationerscheinungen in der Erdrinde, die Migration des Sauerstoffs näher beleuchtet, u. zw. mit der Absonderung der Wirkung des Druckes von der Temperatur. Der zweite Teil der Arbeit befasst sich im allgemeinen mit der selektiven Migration und der Mobilität der Elemente bei der metasomatischen Metamorphose auf Grund der Ionenwichte, des Ionenpotentials und der Ionenradien.

Die Veränderung der Oxydationsgrade in den metamorphen Gesteinen

Als *Barth* im Jahre 1948 darauf hinwies [2], dass der Sauerstoffgehalt in der Erdrinde von unten nach oben im grossen und ganzen zunimmt, so nahm er damit eigentlich gegen die alte isochemische Auffassung von der Gesteinsmetamorphose Stellung. Das Hauptergebnis der diesbezüglichen Forschungen *Barths* besteht bekanntlich darin, dass trotz der im wesentlichen ohne Volumänderung vor sich gehenden Gesteinsmetamorphosen sich die relative Zahl der im allgemeinen mehr als 90% des Volumens der Erdrinde bildenden Sauerstoffatome im Laufe der Umwandlung verändert. *Rosenqvist* äusserte zwar Bedenken gegen diese Auffassung [13], die näheren Berechnungen von *Brewer* [15] zeigten jedoch die Richtigkeit der *Barthschen* Ideen.

Eine solche Zunahme des Sauerstoffgehaltes kann als eine Elementendifferentiation nach Ionenwichten gedeutet werden: das Sauerstoffanion mit seiner sehr kleinen Ionenwichte wandert der Schwerkraftwirkung entsprechend nach oben. Die dadurch entstandene quantitative Veränderung ist infolge der grossen

Menge des Sauerstoffes besonders auffallend und ist weit deutlicher zu erkennen als die Migration der in geringeren Mengen vorhandenen Elemente von kleiner Ionenwichte, wie z. B. der Halogenide.

Diese Zunahme des Sauerstoffgehaltes in der Erdrinde von unten nach oben scheint eine parallele Erscheinung zu der für sämtliche Elemente nachgewiesenen Zunahme des Ionisationsgrades, d. i. zur Wertigkeitsregel zu sein. Es würde auf der Hand liegen, die Zunahme des Ionisations- oder Oxydationsgrades der Elemente einfach auf die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes zurückzuführen. Es konnte indessen nachgewiesen werden [3], dass die Veränderungen des Ionisations- bzw. Oxydationsgrades nicht unbedingt parallel zum Sauerstoffgehalt erfolgen, sondern dass sie z. B. im Falle der Absonderung der Magma-provinzen — infolge des Erscheinens der Halogene — geradezu entgegengesetzt zueinander verlaufen können.

Da der Sauerstoffgehalt einerseits nicht oder kaum unmittelbar bestimmt und auch nicht aus der Analyse in reeller Weise berechnet werden kann, und andererseits sich auf Grund der quantitativen Bestimmung der mineralischen Zusammensetzung mit Hilfe der Konstitutionsformeln heute erst für allzu wenige Metamorphite ermitteln lässt, so soll hier vorderhand nur die Untersuchung der Eisenoxydationswerte behandelt werden. Jedenfalls werden ja bekanntlich die Veränderungen des Sauerstoffgehaltes vor allem eben durch die Wertigkeitsveränderungen des Eisens getragen, so dass die Veränderung des Eisenoxydationsgrades einen charakteristischen Wert zu liefern vermag.

Zur Berechnung des O_{Fe} -Gehaltes wurde in erster Linie von den von *Rosenbusch* und *Osann* gesammelten kristallinen Schieferanalysen ausgegangen [4]. Bei Gesteinsgruppen, für welche bisher keine genügende Anzahl von parallelen Fe_2O_3 — FeO -Bestimmungen zur Verfügung stand, wurden neue Analysen durchgeführt und deren Werte verwendet. Die Angaben sind in Tabelle I enthalten, welche die Veränderungen des Oxydationsgrades einiger genetischer Gesteinsreihen miteinander vergleicht, u. zw. auf Grund von Durchschnittswerten, die aus Analysen von Gesteinen zumeist verschiedenen Fundorts ermittelt wurden.

Aus diesen Angaben lässt sich folgendes feststellen. Die Wirkung des Oxydationswertes des ursprünglichen Gesteins kann in einzelnen Fällen selbst nach der Metamorphose noch deutlich wahrgenommen werden. Auffallend ist z. B. der grosse Oxydationsgrad der Alkali-Orthogneise ($O_{Fe} = 4,6$), was offenbar mit dem grossen Oxydationsgrad des Ausgangsgesteins, nämlich des Alkalimagmatits in Verbindung steht. Die nur geringfügige Veränderung des Oxydationsgrades dürfte wohl damit zusammenhängen, dass die *pt*-Verhältnisse der Intrusivgesteine und des aus ihnen entstandenen Gneises einander ähnlich sind, d. h. dass die Umwandlung des Magmatits zu Gneis eine verhältnismässig geringfügige Metamorphose darstellt, obwohl es sich in diesem Falle um einen Prozess handelt, der bei hoher Temperatur und hohem Druck vor sich geht. Wenn sich dagegen ein Alkalimagmatit aus der Nähe der Erdoberfläche zu Gnei-

Tabelle 1
Oxydationsmittelwerte der Metamorphite

	$\frac{2\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO}} = \text{O}_{\text{Fe}}$	Anzahl der Analysen
1. Kontaktmetamorphose der Kalkgesteine		
Kalkstein	2 und 10,5	(10 und 7)
Kalksilikatschiefer	2,6	(4)
2. Kontaktmetamorphose der Tongesteine		
Nicht metamorphosierte Tongesteine	14	—
Tonschiefer	18	(3)
Knotenschiefer	17	(4)
Hornfels	9	(4)
3. Dynamometamorphose der Tongesteine		
Schieferiger Ton	6,5	(1)
Tonschiefer	5,2	(17)
Phyllit, Serizitschiefer	2,6	(27)
Glimmerschiefer	1,8	(24)
Paragneis	2,7	(42)
4. Metamorphose saurer Magmatite		
Granit und Rhyolith	1,8 und 3,3	—
Helleflinta	1,7	(5)
Leptit	0,6—4,8	(7—9)
Orthogneis	2,0	(10)
Orthogranulit	1,8	(5)
5. Metamorphose basischer Magmatite		
Diorit, Gabbro, Andesit, Basalt	1,5, 1,1, 2,5, 1,7	—
Vorwiegend Orthoamphibolit	0,6	(14)
Übrige amphibolführende, vorwiegend Ortho- Gesteine	1,7	(17)
Glaukophangesteine	1,9	(2)
Eklogit	1,1	(16)
6. Retrograde Metamorphose ultrabasischer und anderer Mg-Gesteine		
Dunit und Pikrit	1,0 und 1,2	—
Serpentin	2,9	(6)
Talk- und Chloritschiefer	1,5 und 4,8	(9—11)
7. Metamorphose von Alkalimagmatiten		
Nephelinsyenit und Phonolith	3,1 und 4,6	—
Orthoalkaligneis	4,6	(15)
8. Gesteine mit extremen Oxydationsgraden		
Eulysit	0,1	(3)
Mn-Gesteine	ca. 60,0	(2)

verwandelt, so stellt dies bereits eine grössere Metamorphose dar, bei der auch eine stärkere Abnahme des Oxydationsgrades wahrscheinlich ist.

Im allgemeinen darf gesagt werden, dass wenn die Metamorphose mit einem grösseren *pt*-Unterschied verbunden ist, d. h. eine intensivere Wirkung bedeutet, auch der ursprüngliche Oxydationsgrad sich viel eher verändert. So ruft z. B. die Metamorphose der Tongesteine zu Paragneis eine Abnahme des Oxydationsgrades von 14 auf 2 hervor. Der durchschnittliche Oxydationsgrad des Paragneises ($O_{Fe} = 2,7$) unterscheidet sich deshalb kaum mehr von dem des Orthogneises ($O_{Fe} = 2,0$).

Wenn nun bereits das Ausgangsmaterial einen nur geringen Oxydationsgrad aufweist, dann verursacht der Druck keine weitere wesentliche Senkung des Oxydationsgrades mehr. Dies weist darauf hin, dass für jede Tiefenzone bzw. Mineralfazies ein charakteristischer Oxydationswert existiert, obwohl dieser oft erst als Wirkung einer intensiveren Metamorphose erreicht wird. Auf dieses Bestreben deutet auch die Tatsache hin, dass der Oxydationsgrad bei retrograder Metamorphose, d. i. bei der Aufwärtsbewegung der Gesteinsmasse zunimmt (z. B. Dunit 1,0, Serpentin 2,9). Dies kann gleichzeitig auch als ein Beweis für die Reversibilität der Oxydationserscheinungen gelten.

Andererseits lässt sich aus den Werten der Tabelle I feststellen, dass sich bei der Dynamometamorphose — im Falle toniger Ausgangsgesteine — der Oxydationsgrad viel stärker und gleichmässiger senkt, als bei kontaktmetamorpher Hitzewirkung. In der dynamometamorphen Reihe beträgt der O_{Fe} -Wert — im Gegensatz zu dem durchschnittlich 14 betragenden O_{Fe} -Wert der unveränderten Tongesteine — bei schieferigen Tonen nur mehr 5, bei Phylliten 2,6 bei Glimmerschiefern und Gneisen 2. Auch die sich bei sehr hohen Drücken bildenden Eklogite und Glaukophanschiefer haben keine durchschnittlichen Oxydationsgrade unter 1. Aus diesen Angaben geht ferner hervor, dass die Zunahme des Druckes am Anfang den Oxydationsgrad stärker senkt als die weitere Steigerung des Druckes.

Im Vergleich dazu nehmen die Oxydationsgrade der kontaktmetamorphen Reihe der Tongesteine nicht nur in geringerem Ausmass, sondern auch weniger gleichmässig ab. Statt des Eisenoxydationswertes 14 der unveränderten Tone beträgt der Oxydationswert der kontaktmetamorphen Tonschiefer und der Knotenschiefer 17–18 und der der Kontaktandalusitgesteine gegen 9. Der Oxydationsgrad der schwächer metamorphen Glieder der Kontaktreihe ist also auch in Absolutwerten grösser als der des Ausgangsgesteins, d. h. der O_{Fe} -Wert nimmt zuerst zu und erst später ab. Angesichts der grossen Mannigfaltigkeit der Tone und infolgedessen auch der Unzuverlässigkeit der »Mittelwerte« dürfen daraus keine weittragenden Folgerungen gezogen werden. Jedenfalls steht eine solche Zunahme des Oxydationsgrades mit den Prozessen bei der thermischen Dissoziation (z. B. mit der Umwandlung von $AuCl_3$ zu $AuCl$) im Widerspruch. Bei der O_{Fe} -Zunahme der Kontaktmetamorphose in der Au-

senzone kann es sich vielleicht um eine Oxydation handeln, die durch die lokale Anreicherung des durch die Thermometamorphose aus der inneren Kontaktzone vertriebenen Sauerstoffes hervorgerufen wurde.

Die Ergebnisse lassen sich besser veranschaulichen, wenn man die erhaltenen Zahlen auf Grund jenes Druck-Temperaturdiagrammes auswertet, das durch die Untersuchung der Tiefenumwandlungen der Steinkohlen ermittelt wurde [5].* Ähnliche, wenngleich kleinere *pt*-Werte hatte Barth durch Anwen-

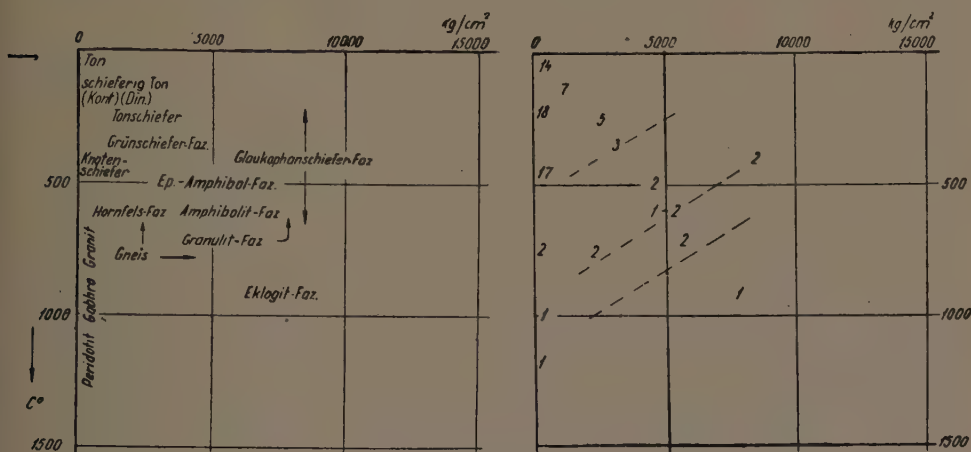


Abb. 1 — 2

dung von verschiedenen thermodynamischen Gleichgewichtswerten erhalten [6]. Bezüglich der Frage der Veränderung des Oxydationsgrades als Funktion des *pt*-Wertes sind übrigens die zahlenmässigen Werte ohne Bedeutung.

Trägt man die Oxydationswerte in das Diagramm ein (Abb. 2), so kann die Wirkung des Druckes und der Temperatur deutlich voneinander unterschieden werden. Es ist ersichtlich, dass bei Zunahme des Druckes, d. h. wenn man im Diagramm von links nach rechts fortschreitet, der Oxydationsgrad gleichmässig abnimmt. Dagegen ist bei Zunahme der Temperatur, d. h. wenn man im Diagramm von oben nach unten fortschreitet, die Veränderung des Oxydationsgrades nicht eindeutig, obwohl er im grossen und ganzen zumeist gleichfalls sinkt.

All dies wirft auch auf den Mechanismus des Zustandekommens der Wertigkeitsregel ein schärferes Licht. Es lässt nämlich wahrscheinlich erscheinen, dass die Zunahme der Valenzwerte der Elemente vom Erdinnern gegen die Erdoberfläche zu, d. h. die zunehmende Ionisation eher durch die Abnahme des Druckes als durch die Abnahme der Temperatur hervorgerufen wird. Als

* In diesem Diagramm fehlt der Pfeil, der die Stelle der »Hornfelsfazies« anzeigt; diese Stelle befindet sich ungefähr bei 600° C und höchstens bei 1000 Atmosphären. Die hier gezeigte Abb. 1 zeigt das korrigierte Diagramm.

entscheidender Faktor im Zustandekommen der Veränderung der Ionisationsgrade (Wertigkeiten) darf die Elementenmigration nach der Ionenwichte angesehen werden, die bewirkt, dass die Elemente mit kleiner Ionenwichte, also in erster Linie die Anionen, nach oben zu wandern, wodurch auch die Ionisation gegen die Oberfläche zu stärker wird, und dass die Kationenwertigkeiten im allgemeinen zunehmen.

Die selektive Migration der Metamorphite

Bei der Sauerstoffmigration steht man einem unmittelbar überzeugenden und schon allgemein anerkannten Fall der Migration der Elemente gegenüber; im allgemeinen sind aber die Ansichten bezüglich der metasomatischen Gesteinsmetamorphose und der diese begleitenden Migration bei den übrigen Elementen weit weniger einheitlich.

Die ersten ausführlicher ausgearbeiteten und allgemein angenommenen Systeme der Metamorphite (*Becke, Grubenmann, Niggli*) vermochten nicht ohne gewisse Vereinfachungen bzw. Vernachlässigungen auszukommen. Am ehesten wurde die Frage des Wassergehaltes vernachlässigt, der in den chemischen Analysenwerten wegen seines kleinen Atomgewichtes meist nur mit ganz geringen Gewichtsprozentwerten figuriert. Da die im Laufe der Gesteinsmetamorphose eintretende Veränderung der chemischen Zusammensetzung gerade im Wasser- bzw. im Wasserstoffgehalt am stärksten in Erscheinung tritt, so ist die Mehrzahl der Forscher, welche die Gesteinsmetamorphose als einen Prozess ohne chemische Veränderungen betrachten, unter jenen anzutreffen, die mit Gesteinsanalysenumrechnungen arbeiten.

Die Auffassung von einer solchen isochemischen Dynamometamorphose ist bekanntlich hauptsächlich auf die Analysen zurückzuführen, die von *Kjerulf* für die Hornfelsen der Umgebung von Oslo und von *Rosenbusch* für die Elsässer Hornfelsen gegeben wurden und nach denen die Zusammensetzung der Tonschiefer — abgesehen von der Wasser- und CO_2 -Menge — im wesentlichen mit der des aus ihnen hervorgegangenen Hornfelsen identisch ist. Aus diesen Analysen zog *Rosenbusch* die Folgerung, dass die Kontaktmetamorphose — abgesehen von den leichtflüchtigen Bestandteilen — im allgemeinen sozusagen ohne chemische Veränderungen, also isochemisch vor sich geht. Diese Auffassung dehnte sich dann bei vielen Forschern — zuerst als Arbeitshypothese, später als Lehrsatz — immer mehr auf den ganzen Bereich der kristallinen Schiefer aus. Was aber für die schwer durchlässigen, fast impermeablen tonigen Gesteine eventuell noch annehmbar ist, das ist für die weniger impermeablen Gesteine keineswegs mehr zwingend. Tatsächlich wurde auch niemals ein überzeugender Beweis für eine isochemische Metamorphose solcher Gesteine erbracht.

In der Wirklichkeit lässt sich aber nicht einmal ein einwandfreier Beweis dafür liefern, dass die Metamorphose der kristallinen Schiefer ohne chemische

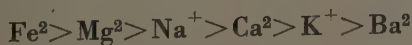
Umwandlung erfolgte, noch dafür, dass sie *mit* einer chemischen Umwandlung, d. i. allochemisch vor sich geht. Ein Nachweis von allochemischen Metamorphosen wird meistens auf Grund der mit der Intensität der Metamorphose wechselnden chemischen Zusammensetzung der als ursprünglich gleichmässig zusammengesetzt angenommenen Gesteinsmasse zu erbringen versucht. Wenn die kristallinen Schiefer in grösseren Massen vorkommen, kann aber immer der Zweifel auftauchen, dass die chemische Veränderung nicht durch die Metamorphose bedingt ist, sondern auf der Veränderung der ursprünglichen Zusammensetzung beruht.

Hierzu kommt noch die weitere Schwierigkeit, dass die Anzahl der tatsächlich migrierenden Elemente in einem Gestein scheinbar unverändert bleiben kann, wenn sich nämlich gleich viele Atome des fraglichen Elementes aus dem Gestein entfernen wie in dieses eindringen. Aus diesem Grunde können die auf der Basis der Umrechnung der Gesteinsanalysen stehenden Überlegungen zu den unterschiedlichsten Ergebnissen führen. Dies gibt auch die Erklärung für die auffallenden Widersprüche bezüglich der Migrationsfähigkeit der Elemente.

Eine systematische Untersuchung der Rolle der metamorphen Migration wird in erster Linie durch das Fehlen einer geeigneten Methode erschwert. Diese Schwierigkeiten wurden erst in letzter Zeit überwunden. Für den Fall des Sauerstoffs wurde — wie im vorherigen Abschnitt geschildert — eine solche Lösung von *Barth* durch thermodynamische Berechnungen des Sauerstoffgehaltes auf Grund der *Ramberg*schen Gleichung gefunden [7]. Auch die hier behandelten Bestimmungen des O_{Fe} -Wertes sind als eine Lösung dieses Problems zu betrachten. Eine andere allgemeine theoretische Möglichkeit bietet die Anwendung der Ionenwichten, was die direkte Lösung von Fragen ermöglicht, welche mit der Problematik der *Ramberg*schen Gleichungen verwandt sind. Eine weitere Möglichkeit gewährt die Anwendung geoenergetischer Begriffe, wie z. B. des Ionenpotentials. Eine unmittelbare empirische Lösung stellt das Verfahren von *Korzhinsky* [8, 9] dar, dem es durch Weiterentwicklung der *Goldschmidt*-schen Phasenregel gelang, die metasomatisch-metamorphe Mobilitätsreihe der wichtigsten Elemente empirisch abzuleiten.

Es soll nunmehr untersucht werden, inwieweit die mit diesen verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse in betreff auf die Mobilitätsreihe der Elemente übereinstimmen.

Die Mehrzahl der Forscher war bekanntlich zunächst geneigt, eine Migrationsreihe anzunehmen, die im Wesen der Reihenfolge der zunehmenden Ionenradien entspricht. *Lapadu—Hargues* [10] gab z. B. bei den regionalmetamorphen Gesteinen die Reihenfolge der abnehmenden Mobilität der Elemente folgenderweise an:



was offensichtlich gleichzeitig auch die Reihenfolge nach zunehmenden Ionenradien ist.

Alderman [11] führte in einer australischen Gesteinsreihe von Sillimanit-Disthen führenden Metamorphiten Untersuchungen durch, wobei er festzustellen versuchte, in welchem Gliede der Metamorphitenreihe die Teilnahme der verschiedenen Elemente in der Umwandlung beginnt. Auf dieser Grundlage gelangte er zu folgender abnehmenden »Aktivitätsreihenfolge«:



Dies stellt offenbar ebenfalls eine Reihenfolge der zunehmenden Ionenradien dar.

Über diese Reihe ist zunächst festzustellen, dass sie als Mobilitätsreihe unwahrscheinlich wirken würde. Sie stellt z. B. den Wasserstoff bzw. das Hydroxylion und die Alkalien, die bekanntlich als die mobilsten Elemente gelten, an die allerletzte Stelle der Reihe. Offenbar muss aber hier unter Aktivität der Elemente ihre feste Bindung in den Mineralien und nicht ihre Mobilität verstanden werden.

Mit einer solchen Reihenfolge könnte allerdings die Entstehung der Migmatitfront und der weiter nach aussen folgenden basischen Front derweise erklärt werden, dass in der vom Magma entfernten basischen Front sich die beweglichsten Elemente des Magmas mit den kleinsten Ionenradien, das Fe und Mg, anhäufen, während die nach innen zu gelegene Migmatitfront die Anreicherungszone der weniger beweglichen Alkalien mit grösseren Ionenradien darstellt.

Dringt man jedoch in Einzelheiten ein, so lässt sich diese Annahme im allgemeinen nicht mehr anwenden. Schon *Reynolds* wies darauf hin, dass sich in der basischen Front ausser Fe und Mg auch P, Mn, Ti und manchmal sogar K und Na anreichern. Somit ergibt sich die Bildung der basischen Front eigentlich als eine Desilifikationserscheinung, wobei sich neben der Anhäufung von Ionen mit sehr verschiedenen Radien gewisse kleine Ionen anreichern, während andere ebenfalls »kleine« Ionen spärlicher werden. Nach der Auffassung *Reynolds'* werden bekanntlich diese Elemente nicht aus dem Magma bzw. aus dem Ichor, sondern aus dem dieses umgebenden Gestein durch die aus dem Granit eingedrungenen Elemente ausgetrieben. Die Hauptelemente, die sich in der Migmatitzone anhäufen, sind Si, Al, Na, K, O, (OH) und nach *Bugge* auch die radioaktiven Elemente. In der Migmatitzone kommt es also gleicherweise zu einer Anreicherung von Ionen mit kleinen und grossen Radien. Bei der Migmatitisierung handelt es sich offenbar nicht einfach um eine Elementenanhäufung nach irgendeiner inneren Eigenschaft der Ionen (z. B. Radius, fiktive Dichte usw.), sondern hauptsächlich um eine Absonderung zu einer flüssigen Phase jener Elemente, die zusammen ein verhältnismässig leicht schmelzendes System bilden.

Glangeaud [12] erkannte, dass die Mobilität der Elemente nicht allein von der Grösse ihrer Ionen abhängt, sondern dass auch der Ionisationsgrad

des Elementes, seine Affinität zum Sauerstoff usw. in Betracht gezogen werden müssen.

Diese verschiedenen Meinungen zeigen die grosse Bedeutung, welche die vor kurzem erfolgte Ausarbeitung einer neuen Methode zur unmittelbaren Bestimmung der Reihenfolge der selektiven Migration besitzt. Dieses von *Korzhinsky* gegebene Verfahren fusst auf der *Goldschmidtschen* Phasenregel, nach welcher bekanntlich die maximale Anzahl der in den Gesteinen vorhandenen Mineralien (Phasen : p) gleich der Anzahl der chemischen Bestandteile (Komponenten : n) des Gesteins ist: $p \leq n$. *Korzhinsky* gab dieser Regel dadurch eine bestimmte Form, dass er die Komponenten in zwei Gruppen einteilte, nämlich in inerte (n_i) und mobile Komponenten (n_m). Die inerten Komponenten sind Bestandteile unveränderter Mineralien des Gesteins. Auf diese Weise kann die *Goldschmidtsche* Phasenregel in einer bestimmteren Form ausgedrückt werden : die Anzahl der Mineralien ist gleich der Anzahl der inerten Komponenten, oder $p = n_i$. Demgegenüber ist die Anzahl der mobilen Komponenten, gleich der Differenz zwischen der Anzahl sämtlicher Komponenten und der Anzahl der Mineralien : $n - p = n_m$. Die Mengenverhältnisse der inerten Komponenten hängen also von ihrer Menge im ursprünglichen Gestein ab. Die Zusammensetzung und Menge der mobilen Komponenten sind dagegen von der Zusammensetzung des Gesteins unabhängig und hängen in erster Linie von Aussenfaktoren, von den Eigenschaften der in das Gestein eindringenden Lösung ab. Je intensiver die Lösungswirkung, desto grösser ist die Anzahl der mobilen und desto kleiner die Anzahl der inerten Komponenten. In der Zone der intensivsten Lösungswirkung, also — entsprechend dem aufsteigenden Charakter der Lösungen — in der Regel zuunterst, ist monominerales Gestein anzutreffen, wobei nach oben zu die Anzahl der Mineralien der metamorphen Gesteinszonen zunimmt.

So trennte *Korzhinsky* auf Grund des Vergleiches der Anzahl der chemischen Komponenten mit der Anzahl der im Gestein vorhandenen Mineralien (Phasen) die inerten und mobilen Komponenten, u. zw. nach den Zonen verschieden intensiver Metamorphosen. Auf diese Weise gelangte er zu folgender abnehmenden Mobilitätsreihe :

- I. Bei hoher Temperatur und grosser Tiefe (Druck),
 - II. Bei hoher und mittlerer Temperatur und mittlerer Tiefe (Druck),
 - III. Bei geringer Temperatur.
- I. H C S (Cl) K Na (F) Ca O Fe P (Ba) Mg Si Al Ti
 - II. H C S — K Na — O Mg Fe Ca — Si P Al Ti
 - III. H C S — K Na — O Si Ca Mg — Fe P Al Ti

Die Ähnlichkeit der drei Reihen ermöglicht es, die Durchschnittswerte dieser Reihen folgenderweise zu ermitteln :

H, C, S, Cl, K, Na, O, Ca, Mg, Fe, Si, P, Al, Ti.

Den chemischen Gesteinsanalysen entsprechend gab *Korschinsky* seine Migrationsreihe in oxydischer Form der Elemente an. Aus der theoretischen Ableitung der Migration folgt aber, dass die Elemente im allgemeinen nicht in der Gestalt von Oxydverbindungen, sondern in der Form von freien oder komplexen Ionen migrieren. Die migrierenden Ionen sind offenkundig ungefähr dieselben wie diejenigen des völlig flüssigen Magmas. Die Kationen von sehr grossem Ionenpotential (>10 , z. B. von P^5 , Si^4) erscheinen also als komplexe Anionen in der Form von PO_4 -bzw. SiO_4 -Tetraedern. Diese Elemente sind also grösstenteils schon an entgegengesetzt geladene Anionen mit dem grössten Ionenpotential, namentlich an das Sauerstoffion gebunden, während die Kationen mit kleinerem Ionenpotential und sogar der überschüssige Teil der Sauerstoffionen noch als einfache freie Ionen wandern können.

Wenn man die Elemente der *Korzhinskyschen* Reihenfolge in dieser Form angibt, erhält man folgende Reihe:

H, C, S, Cl, K, Na, O, Ca, Mg, Fe, SiO_4 , PO_4 , Al, Ti.

Die Ionen mit verschiedenen Valenzwerten müssen natürlich in derjenigen Ionenform berücksichtigt werden, die der betreffenden Migrationstiefe entspricht. Diese Valenzen können auf Grund der geochemischen Wertigkeitsregel in den meisten Fällen unmittelbar eindeutig festgestellt werden. Nur im Falle des Kohlenstoffs gibt es noch keine vollständige Lösung, weil seine Ionisationsverhältnisse nicht genügend bekannt sind. Anscheinend migriert er zum Teil noch nicht als Kation (C^{4+}), bzw. als $(CO_3)^{2-}$ -Komplexanion, sondern als einfaches Anion.

Wie ist nun die Mobilitätsreihe der Elemente theoretisch zu deuten? Im folgenden wird vom atomistisch-geochemischen Gesichtspunkt gezeigt, dass die von *Korzhinsky* empirisch gefundene Migrationsreihe im wesentlichen vollständig einerseits mit der Reihe der Ionenwichten und andererseits fast vollständig mit der Reihe der Ionenpotentiale übereinstimmt. Diese unerwartete Übereinstimmung verdient vom Standpunkt der Zuverlässigkeit der Migrationsreihe eine besondere Beachtung.

Es sei zunächst die *Korzhinskysche* Migrationsreihenfolge mit den Ionenwichten und (komplexen) Ionenpotentialen sowie mit den Ionenradien derselben Ionen verglichen.

Aus diesem Vergleich können folgende Feststellungen gemacht werden (Abb. 3):

1. Die *Korzhinskysche* Reihe der abnehmenden Elementenmobilität ist im wesentlichen parallel der Reihe nach zunehmenden Ionenwichten. Die Abweichung in den Werten der Ionenwichten dieser Reihe bleibt bei S und Cl sowie bei PO_4 und Al innerhalb der Versuchsfehlergrenze. Die anscheinend zu geringe Mobilität des Sauerstoffs im Vergleich zu seiner Ionenwichte folgt zwangsläufig

Tabelle II

Reihenfolge nach <i>Korzhinsky</i>	Ionenwichte	Ionenpotential	Ionenradius (Å)
H(OH ⁻)	0,07	(0,75)	0,1 (1,33)
C(CO ₃ ²⁻)	—	(0,78)	0,15 (2,57)
S ²⁻ (SO ₄ ²⁻)	1,45	1,16 (0,68)	1,74 (2,95)
Cl ⁻	1,43	0,55	1,81
K ⁺	3,97	0,75	1,33
Na ⁺	5,83	1,03	0,98
O ²⁻	1,66	1,52	1,32
Ca ²⁺	8,04	1,88	1,06
Mg ²⁺	12,23	2,57	0,78
Fe ²⁺	23,31	4,45	0,67
(SiO ₄) ⁴⁻ (-Si ⁴⁺)	24,1	1,38 (-10,2)	2,09 (-0,39)
(PO ₄) ³⁻ (-P ⁵⁺)	35,6	1,0 (-14,2)	3,0 (-0,35)
Al ³⁺	34,76	5,2	0,57
Ti ⁴⁺	43,16	6,24	0,64

aus dem Umstand, dass es zum Teil in den weniger beweglichen SiO₄- und PO₄-Anionen gebunden wird.

2. Fast ebenso gut ist die Übereinstimmung zwischen der *Korzhinskyschen* Mobilität und dem Ionenpotential. Für S, Si und P ergeben sich entsprechende Werte, wenn man annimmt, dass ihre Ionen an der Migration teils als einfache Ionen, teils als komplexe Anionen teilnehmen.

3. Zwischen den Ionenradien und der Beweglichkeit der Elemente besteht kein deutlicher Zusammenhang. Immerhin scheint eine verschwommene Parallelität in dem Sinne zu bestehen — insbesondere wenn man auch hier von den durch nicht eindeutige Ionenverhältnisse charakterisierten Elementen H und C absieht — dass sich die Mobilität mit der Abnahme der Radien verringert. Dies stellt aber genau das Entgegengesetzte der Annahme von früheren Autoren dar und tritt offensichtlich nur infolge der durch die Ionenradien auf die Ionenwichten und Ionenpotentiale ausgeübte Wirkung in Erscheinung.

Auf Grund eines Vergleiches mit den sehr langsamen magmatischen Prozessen, in erster Linie mit der Bildung der Magmaprovinzen, ist wohl auch theoretisch annehmbar, dass im Laufe der Gesteinsmetamorphose einer der wesentlichen Faktoren der Migrationsfähigkeit der Ionen ihre *Ionenwichte* ist. Je kleiner die Ionenwichte, desto stärker ist nämlich ihr Bestreben, aus der Tiefe emporzusteigen, während die Ionen mit grösserer Ionenwichte gleichzeitig in die Tiefe zu sinken trachten. Theoretisch kann also eine verkehrte Parallelität zwischen der Migrationsfähigkeit der Elemente nach der Erdoberfläche zu und

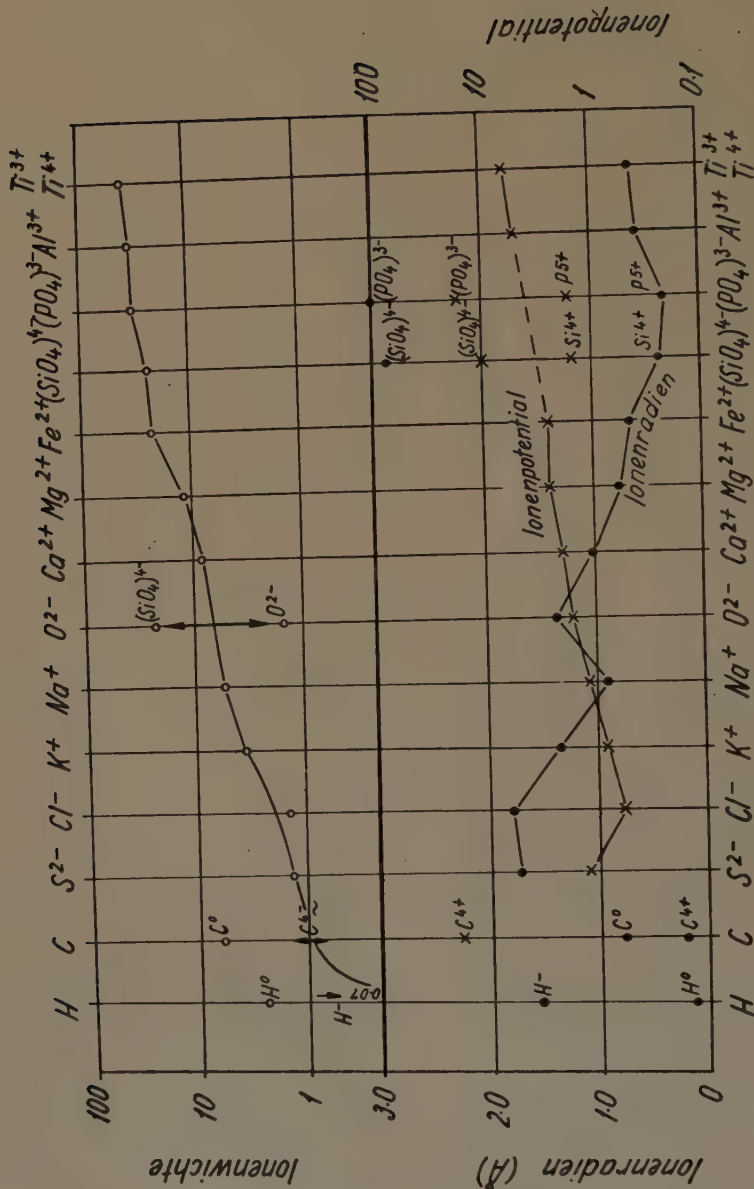


Abb. 3

ihrer Ionenwichte erwartet werden, was sich aus den obenstehenden Ausführungen auch empirisch ergab.

Auf Grund dieses Vergleiches mit den magmatischen und sedimentären Kristallisationsprozessen erweist sich aber auch das *Ionenpotential* als ein Faktor der Migrationsfähigkeit. Es ist nämlich begreiflich, dass die Mobilität der Elemente in der Erdrinde im allgemeinen desto grösser ist, je weniger sie in den festen Phasen, also in Gestalt von Mineralien an die anderen Elemente gebunden sind, d. h. je kleiner ihr Ionenpotential ist.

Auf Grund dieser Darlegungen darf die Annahme ausgesprochen werden, dass die Migration der Ionen hauptsächlich durch zwei Faktoren bestimmt wird, nämlich durch das Ionenpotential und durch die Ionenwichte. Die relative Migrationsfähigkeit nach der Erdoberfläche zu ist desto grösser, je kleiner das Ionenpotential und die Ionenwichte sind.

■

Schliesslich ist noch die Frage der von *Korzhinsky* und anderen Forschern angenommenen *Mobilitätsunterschiede nach verschiedenen Tiefenzonen* zu untersuchen. Ein Teil dieser Abweichungen kann auf Grund der bekannten Lösungsfaktoren gedeutet werden. Ein solcher Fall ist die Zunahme der Mobilität des *Siliziums* im oberen Teil der Erdrinde. Dies hängt offensichtlich in erster Linie damit zusammen, dass die Lösungen in geringeren Tiefen durchschnittlich alkalischer sind als in grösseren Tiefen. Die pneumatolytischen Lösungen werden z. B. während ihres Emporsteigens durch die zumeist feldspatführenden Nebengesteine immer mehr neutralisiert und sogar alkalisiert. In den alkalischen Lösungen löst sich aber bekanntlich das Silizium leichter als in den saueren.

Mit solchen Faktoren können aber nicht die Mobilitätsveränderungen nach verschiedenen Tiefen anderer Elemente gedeutet werden. Dies ist indessen leicht möglich, wenn man die Beweglichkeit aus den Ionenwichten ableitet. Die Ionenwichten verändern sich nämlich wesentlich mit der Valenz. In der besprochenen Mobilitätsreihe kommen zwei Elemente vor, deren Valenz sich in der Erdrinde stark verändert: das Eisen und der Kohlenstoff.

Das *Eisen* ist nach der Wertigkeitsregel in grösseren Tiefen hauptsächlich zweiwertig, in der Nähe der Erdoberfläche hauptsächlich dreiwertig. Im zweiwertigen Zustand ist seine Ionenwichte kleiner als im dreiwertigen Zustand. Infolgedessen besitzt das Eisen in grösseren Tiefen eine grössere Mobilität als in der Nähe der Erdoberfläche. Dies wird auch durch die Erfahrung bestätigt, wie aus den mitgeteilten Mobilitätsreihen von *Korzhinsky* ersichtlich ist.

Die Wertigkeitsveränderung des Kohlenstoffes erklärt zugleich auch die mit der Tiefe zunehmende Mobilität des Kalziums. *Barth* [6] deutet dies treffend damit, dass die in der Natur hauptsächlich als Karbonat erscheinenden Ca-Ionen durch die Dissoziierung der Karbonatmineralien in grösseren Tiefen mobilisiert werden. Im Endergebnis lässt sich aber auch diese Dissoziation auf die Ver-

änderung der Ionenwichten nach der Valenz zurückführen. In grossen Tiefen gelangt nämlich nach der Wertigkeitsregel der Kohlenstoff in einen Zustand, in welchem seine Wertigkeit $+4$, die er in der Karbonatgruppe hat, nicht mehr existenzfähig ist und deshalb abnehmen muss. Dies zeigen der Graphit und Diamant mit ihrem hauptsächlich etwa neutraleren Atomzustand C^0 und noch weiter unten die auf Grund der Meteoritenzusammensetzung anzunehmenden Karbidminerale mit einem, sich dem Anion C^{4-} nähernden Zustand. Somit wandeln sich in grösseren Tiefen die C^{4+} -Kationen der Karbonatminerale in Ionen kleinerer Wertigkeit um, wodurch auch die Ionenwichte des Kohlenstoffes kleiner und seine Mobilität somit grösser wird. Die Folge dieser Valenzänderung ist aber auch, dass das Kalzium — mangels geeigneter Karbonatradikale — in grösseren Tiefen frei, d. i. mobiler wird.

Am eigentümlichsten ist die Beweglichkeitszunahme des *Magnesiums* in der Nähe der Erdoberfläche. Der unmittelbare Grund hierfür liegt in der Fähigkeit des *Magnesiums*, leicht lösliche, OH-haltige Silikatverbindungen oder kristallwasserhaltige Karbonate, Sulfate, Chloride zu bilden. Aus den wasserfreien *Magnesium*mineralien der grösseren Rindentiefen bilden sich somit an der Oberfläche — zumindest übergangsweise — leicht lösliche OH- bzw. H_2O -haltige Mineralien, wodurch dann das *Magnesium* in dieser Zone stark mobil wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Eisenoxydationsgrad $\left(O_{Fe} = \frac{2Fe_2O_3 \text{ Gewichts}\%}{FeO \text{ Gewichts}\%} \right)$ nimmt in den dynamometamorphen Gesteinen mit der Erhöhung des Druckes stark und kontinuierlich ab. Auch in den kontaktmetamorphen Gesteinen ist mit der Zunahme der Temperatur eine Verminderung des O_{Fe} -Wertes — allerdings weniger ausgeprägt und in geringerem Ausmass — festzustellen. Die Analyse und Verteilung der O_{Fe} -Werte in den *pt*-Diagrammen weisen darauf hin, dass jede *Eskolasche* Mineralfazies durch einen von der Art der vorherigen Metamorphose unabhängigen O_{Fe} -Wert charakterisiert werden kann. (Abb. 1—2). Diese Veränderungen des Sauerstoffgehaltes können in erster Linie mit der Migration nach der Ionenwichte in Zusammenhang gebracht werden.

Theoretisch scheint die Annahme berechtigt zu sein, dass die sog. selektive Migration der verschiedenen Elemente in erster Linie von den Ionenwichten und Ionenpotentialen bestimmt wird. Tatsächlich entspricht die diesbezüglich zuverlässigste, von *Korzhinsky* aufgestellte empirische Reihe der abnehmenden Mobilität einer zunehmenden Reihenfolge nach Ionenwichten und ungefähr auch nach Ionenpotentialen (Tab. II Abb. 5). Mit den Ionenradien lässt sich dagegen — im Gegensatz zur bisherigen Auffassung — kein unmittelbarer Zusammenhang der Mobilität nachweisen. Aus all dem folgt, dass die relative Mobilität der Ionen (in der Richtung nach oben) desto grösser ist, je kleiner ihre Ionenwichte und das Ionenpotential sind. Auf dieser Grundlage kann die charakteristische Veränderung der Mobilität einiger Elemente je nach der Tiefenzone gleichfalls abgeleitet werden.

SCHRIFTTUM

1. Szádeczky-Kardoss E.: Über zwei neue Wertigkeitsregeln der Geochemie und die geochemische Gruppierung der Elemente. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. I. (1952). 231—269.
2. Barth, T. F. W. The distribution of oxygen in the lithosphere. Journ. Geol. 56 (1948). 41—60.
3. Szádeczky-Kardoss E.: Studien über die geochemische Migration der Elemente. II. Die Absonderung der Magmaprovinzen. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. II. 1—2. 1953.
4. Rosenbusch—Osann: Elemente der Gesteinslehre. Stuttgart, 1923.

5. Szádeczky-Kardoss E. Gesteinsumwandlung und Kohlengesteine. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. I. 1—4. 1952.
6. Barth, T. F. W. : Theoretical petrology. New York—London, 1952.
7. Ramberg, H. : Radial diffusion and chemical stability in the gravitational field. Journ. Geol. 56 (1948). 448.
8. Korzhinsky, D. S. : Phase rule and geochemical mobility of elements. Internat. Geol. Congr. 1948. London (1950) Proc. II. 50—57.
9. Korzhinsky, D. S. : Differential mobility of components and metasomatic zoning in metamorphism. Internat. Geol. Congr. 1948. London (1950). Proc. III. 65—72.
10. Lapadu—Hargues, P. : Sur l'existence et la nature de l'apport chimique dans certaines séries cristallophylliennes. Bull. Soc. Géol. France. Sér. 5. 15 (1945). 255—310.
11. Alderman, A. R. : The genesis of sillimanite and kyanite rocks by Alumina metasomatism. Internat. Geol. Congr. Proc. III. (1948) 125—126. London, 1950.
12. Glangeaud, L. : Thermodynamique de la pétrogenèse profonde. (Metamorphisme et volcanisme.) Internat. Geol. Congr. 1948. London (1950). Proc. III. 53—64.
13. Rosenqvist, I. Th. : The distribution of oxygen in the lithosphere. Journ. Geol. 57 (1949). 206—214 and 420—423.
14. Barth, T. F. W. The distribution of oxygen in the lithosphere: a reply. Journ. Geol. 57 (1949) 423—425.
15. Brewer, L. : The equilibrium distribution of the elements in the earth's gravitational field. Journ. Geol. 59 (1951). 490—497.

ИЗУЧЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ. III.

Роль степени окисления, удельных весов ионов и ионного потенциала в процессе метаморфоза пород

Э. Садецкий-Кардош

Резюме

Степень окисления железа $\left(O_{Fe} = \frac{2Fe_2O_3}{FeO} \right)$ в динамометаморфических породах

при повышении давления уменьшается в значительной степени и в одном направлении. При повышении температуры величина O_{Fe} в контактно-метаморфических породах в конечном результате также уменьшается, но менее определенно и в меньшей мере. Анализ величин O_{Fe} и их распределение на диаграмме рt указывает на то, что каждая минеральная фация имеет характерную и независимую от способа предыдущих метаморфозов величину O_{Fe} (рис. 1—2). Эти изменения можно увязать с миграцией содержания кислорода главным образом по удельным весам ионов.

Теоретически, кажется, можно предположить, что избирательная миграция разных элементов в первую очередь также определяется удельными весами ионов и ионными потенциалами. Серия уменьшающейся подвижности элементов относящейся к этому наиболее надежной эмпирической последовательности Коржинского действительно соответствует последовательности, нарастающей по удельным весам ионов и вместе с тем, приближенно, по ионному потенциалу (табл. II). Выявить непосредственную связь с ионным радиусом не было возможно. Из всего этого следует, что чем меньше удельный вес ионов и ионный потенциал, тем больше сравнительная подвижность элементов, направленная вверх. Изменения подвижности некоторых элементов по глубине на этом основании также выводимы.

VORLÄUFIGES ÜBER ANIONENPOTENTIALE UND VERBINDUNGSPOTENTIALE

Von

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

Lorand Eötvös-Universität, Budapest

Eingegangen am 12. September 1953

1. Kationen- und (komplexes) Anionenpotential. Verbindungspotential. Gesteinspotential

Der Quotient der Ladungszahl (Valenz) und des Ionenradius ist bekanntlich das Ionenpotential (*Cartledge*), ein Wert, der „die Intensität der positiven Ladung auf der Ionenoberfläche“ ausdrückt. Die Anwendung dieses Wertes hat bereits Licht auf einige wichtige geochemische Fragen zu werfen vermocht. So leitete *Goldschmidt* die Absonderung der Hauptgruppe der Sedimente vom Ionenpotential ab, während andere Forscher die magmatische Kristallisationsfolge der Kationen mit diesem Wert in Zusammenhang brachten.

All dies bezog sich indessen ausschliesslich auf das *Ionenpotential der Kationen*. Es wurde bisher die Frage vermieden, ob man auch von einem Anionenpotential sprechen dürfe*.

Im folgenden soll davon ausgegangen werden, dass ähnlich wie die Kationen offensichtlich auch die Anionen und die komplexen Anionen durch Ionenpotentialwerte gekennzeichnet werden können. Das *komplexe Anionenpotential* ist dann offenbar der Quotient der Wertigkeit und des Durchmesser des komplexen Anions. Die auf diese Weise errechneten Ionenpotentiale der hauptsächlichsten einfachen und komplexen Anionen sind nach abnehmenden Potentialen in Tabelle I zusammengestellt, wobei als komplexer Ionenradius die bei *Saukow* angegebenen Werte benutzt wurden.

* Im »Kurs Mineralogi« (1951) erwähnt *Betechtin*, dass die Potentiale der komplexen Anionen aus den *Fersmanschen* Daten zu berechnen sind und gibt dazu einige Beispiele. Er legt aber den komplexen Anionenpotentialen keine grosse Wichtigkeit bei, da die Gestalt der komplexen Anionen nicht exakt kugelig ist und dementsprechend ihre Ionenradien nicht genau anzugeben sind.

Hier müssen wir auch die Frage erwähnen, ob man in solchen Fällen überhaupt von komplexen Anionen sprechen kann, wo die Elektronvalenz, — d. h. der Quotient der Kationenladung und die Zahl der umgebenden Anionen — grösser als 1 ist, und somit die Bildung der Sauerstoffanionen zu den äusseren Kationen annehmbar stärker ist, als ihre Bindung zum inneren Kation des komplexen Anions. Offenbar hängt die Bindungsstärke nicht nur von der formalen Ladungszahl bzw. Valenz, sondern auch von den Ionenradien ab; und muss man dementsprechend bei der Beurteilung der Bindungsstärke nicht nur die Elektronvalenz, sondern auch die Ionenpotentiale berücksichtigen.

Tabelle I

Anion	r (Å)	Ionenpotential
$(\text{AlO}_4)^{5-}$	3,15	1,59
O^{2-}	1,32	1,51
$(\text{SiO}_4)^{4-}$	2,90	1,38
$(\text{TiO}_4)^{4-}$	3,28	1,21
$(\text{BO}_3)^{3-}$	2,68	1,12
$(\text{AsO}_4)^{3-}$	2,95	1,02
$(\text{PO}_4)^{3-}$	3,0	1,00
$(\text{VO}_4)^{3-}$	3,0	1,00
$(\text{CO}_3)^{2-}$	2,57	0,77
OH^-	1,33	0,75
F^-	1,33	0,75
$(\text{SO}_4)^{2-}$	2,95	0,68
$(\text{CrO}_4)^{2-}$	3,0	0,67
$(\text{MoO}_4)^{2-}$	3,45	0,58
$(\text{WO}_4)^{2-}$	3,52	0,57
Cl^-	1,81	0,55
Br^-	1,96	0,51
J^-	2,20	0,45
$(\text{NO}_3)^-$	2,57	0,39
$(\text{JO}_3)^-$	3,55	0,28

Hierbei ergibt sich der Zusammenhang, dass, wenn man in ein und derselben Periode des periodischen Systems (*Wernersche* Aufstellung) nach rechts fortschreitet, mit der Zunahme des Potentials des einfachen Ions eine Abnahme des Potentials des entsprechenden komplexen Anions eintritt. (Über die wichtigen Auswirkungen dieser Potentialabnahme auf die Kristallisationsreihe der magmatischen Gesteine siehe das folgende Kapitel.) Schreitet man dagegen innerhalb einer senkrechten Kolonne des periodischen Systems von oben nach unten, d. i. von den Elementen mit kleinerem zu jenen mit grösserem Atomgewicht, so sinkt das Potential des einfachen Ions ebenso wie das seines komplexen Anions bei ähnlichem Bau, z.B. $\text{SiO}_4\text{-TiO}_4\text{-ZrO}_4$: 1.38 — 1.21 — 1.14. Dieser Zusammenhang wird in Tabelle II veranschaulicht, woraus ersichtlich ist, dass die Abnahme des komplexen Anionpotentials in derselben Periode mit der Zunahme des Atomnummers auch bei verschiedenen komplexen Anionenbau stattfindet, z. B. -NO_3 $\text{BeO}_4\text{-BO}_3\text{-CO}_3\text{-NO}_3$: 2.1 — 1.12 — 0.78 — 0.39.

Aus den nachstehenden Ausführungen ergibt sich, dass sowohl die magmatische wie auch die sedimentäre Kristallisation gleicherweise in der Reihenfolge der abnehmenden Ionenpotentiale der Kationen und Anionen stattfindet. Dabei üben jedoch die Kationen und Anionen eine gewisse kompensatorische Wirkung

Tabelle II

Periode									
2.	Be^{2+} (BeO_4) ⁶⁻	5,9 2,1	B^{3+} (BO_3) ³⁻	15,0 1,12	C^{4+} (CO_3) ²⁻	26,6 0,78	N^{5+} (NO_3) ⁻	33,3 0,39	—
3.	Mg^{2+} (MgO_4) ⁶⁻	2,57 1,76	Al^{3+} (AlO_4) ⁵⁻	5,2 1,59	Si^{4+} (SiO_4) ⁴⁻	10,2 1,38	P^{5+} (PO_4) ³⁻	14,2 1,0	S^{6+} (SO_4) ²⁻
4.	—	—	—	—	Ti^{4+} (TiO_4) ⁴⁻	6,33 1,21	—	—	—
5.	—	—	—	—	Zr^{4+} (ZrO_4) ⁴⁻	4,6 1,14	—	—	J^{7+} (JO_4) ⁻
									14,0 0,3—0,4?

aufeinander aus : so können z. B. zusammen mit der Kristallisation von Kationen und Anionen von mittleren Potentialen auch Kationen mit grossen Potentialen ausgeschieden werden, wenn sie sich mit Anionen von entsprechend kleinen Potentialen verbinden (oder umgekehrt).

Dieser Umstand liess die Folgerung zu, dass das kristallisierende System in jedem Augenblick der Kristallisation ein bestimmtes Ionenpotentialniveau besitzt. Dementsprechend können auch die Verbindungen bzw. die Mineralien selber durch bestimmte Potentiale gekennzeichnet werden, die sich additiv aus den Potentialen der sich kristallisierenden Ionen errechnen lassen. Das Potential einer Verbindung ist dann

$$\psi = \frac{\psi_1 a + \psi_2 b + \psi_3 c + \dots}{a + b + c + \dots}$$

wo ψ_1 , ψ_2 und ψ_3 das Potential der Ionen und a , b und c die Anzahl der fraglichen Ionen bezeichnen.

Dieses *Verbindungspotential* gibt zugleich das Potentialniveau an, welches das System erreichen muss, damit sich das fragliche Mineral auskristallisiert.

Zur Klarstellung der sich in Verbindung mit der Berechnung der Verbindungspotentiale ergebenden Fragen sei eine Übersicht über die Bestimmung des Verbindungspotentials der wichtigsten gesteinsbildenden Mineralien gegeben. In einer ersten Näherung dürfen auch die komplexen Anionen hierbei als ein einziges Ion angesehen werden.

Vor allem ist festzustellen, dass man von einem Verbindungspotential und überhaupt von einem Ionenpotential in erster Reihe bei Mineralien und Verbindungen sprechen darf, die im Wesen Ionenverbindungen darstellen. Das »Ionenpotential« von ideale metallische und Atombindungen bildenden Elementen ist Null, bei ihnen besteht zwischen Ionenpotentialen und Verbindungspotentialen praktisch kein Unterschied. Aus diesem Grunde konnte auch die Untersuchung der hydrothermalen Erzbildungen vom Gesichtspunkt des Ionenpotentials im bisherigen Sinne zu keinem konkreten Ergebnis führen (*Puffe*).

In einer späteren Arbeit soll indessen gezeigt werden, dass die Verbindungspotentiale auch bei kovalenten Verbindungen berechenbar sind.

Bei den meisten Mineralien, so bei einem Grossteil der Chloride, Karbonate, Sulfate, Phosphate und Silikate ist die Berechnung des Verbindungspotentials mit Hilfe der obigen Formel ohne weiteres möglich (s. Tabelle III).

Man steht jedoch grösseren theoretischen Schwierigkeiten gegenüber, wenn sich gewisse komplexe Anionen, insbesondere die SiO_4^- und AlO_4^- -Tetraeder mit ihren gemeinsamen Ecken zu grösseren Gruppen aneinanderreihen bzw. sich in ein, zwei oder drei Richtungen unendlich verknüpfen (Soro-, Ino-, Phyllo- und Tektosilikate). Im Prinzip besitzen auch die fraglichen grösseren bzw.

Tabelle III

Mineralien hauptsächlich magmatischen Ursprungs

Chromit FeCr_2O_4	$= (2,41 + 2 \times 4,65 + 4 \times 1,52) : 7$	$= 2,53$
Magnetit FeFe_2O_4	$= (2,41 + 2 \times 4,45 + 4 \times 1,52) : 7$	$= 2,47$
Titanit $\text{OCaTi}(\text{SiO}_4)$	$= (1,52 + 1,88 + 6,24 + 1,38) : 4$	$= 2,76$
Chlorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$= (5 \times 1,88 + 3 \times 1,0 + 0,55) : 9$	$= 1,44$
Olivin ber. als MgFeSiO_4	$= (2,57 + 2,41 + 1,38) : 3$	$= 2,13$
Hypersthen ber. als $\text{FeMgSi}_2\text{O}_6$	$= \begin{cases} (2,57 + 2,41 + 2 \times 1,38) : 4 \\ (2,57 + 2,41 + 8 \times 1,38) : 10 \end{cases}$	$= 1,94$ $= 1,60$
Diopsid $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	$= \begin{cases} (2,57 + 1,88 + 2 \times 1,38) : 4 \\ (2,57 + 1,88 + 8 \times 1,38) : 10 \end{cases}$	$= 1,775$ $= 1,54$
Amphibol $(\text{Mg, Fe, Ca})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$= \begin{cases} (7 \times 2,29 + 8 \times 1,38 + 2 \times 0,75) : 17 \\ (7 \times 2,29 + 30 \times 1,38 + 2 \times 0,75) \end{cases}$	$= 1,68$ $= 1,51$
Biotit $\text{K}(\text{Mg, Fe, Mn})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH, F})_2$	$= \begin{cases} (0,75 + 2,57 + 2,4 + 2,2 + 1,59 + 3 \times 1,38 + 2 \times 0,75) : 10 \\ (0,75 + 2,57 + 2,4 + 2,2 + 3,5 \times 1,59 + 10,5 \times 1,38 + 2 \times 0,75) : 14 \end{cases}$	$= 1,516$ $= 1,47$
Anorthit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$= \begin{cases} (1,88 + 2 \times 1,59 + 2 \times 1,38) : 5 \\ (1,88 + 6 \times 1,59 + 6 \times 1,38) : 13 \end{cases}$	$= 1,56$ $= 1,52$
Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	$= \begin{cases} (1,03 + 1,59 + 3 \times 1,38) : 5 \\ (1,03 + 3 \times 1,59 + 9 \times 1,38) : 13 \end{cases}$	$= 1,35$ $= 1,41$
Orthoklas KAlSi_3O_8	$= \begin{cases} (0,75 + 1,59 + 3 \times 1,38) : 5 \\ (0,75 + 3 \times 1,59 + 9 \times 1,38) : 13 \end{cases}$	$= 1,29$ $= 1,38$
Leuzit KAlSi_2O_6	$= \begin{cases} (0,75 + 1,59 + 2 \times 1,38) : 4 \\ (0,75 + 3 \times 1,59 + 6 \times 1,38) : 10 \end{cases}$	$= 1,27$ $= 1,38$
Nephelin NaAlSiO_4	$= \begin{cases} (1,03 + 1,59 + 1,38) : 3 \\ (1,03 + 3 \times 1,59 + 3 \times 1,38) : 7 \end{cases}$	$= 1,33$ $= 1,44$
Quarz SiO_2	$= \begin{cases} (1,38 + 0) : 2 \\ (1,38) \end{cases}$	$= 0,69$ $= 1,38$
Topas $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{OH, F}_2$	$= (2 \times 5,2 + 1,38 + 2 \times 0,75) : 5$	$= 2,65$
Beryll $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	$= (2 \times 5,2 + 3 \times 2,1 + 6 \times 1,38) : 11$	$= 2,26$
Fluorit CaF_2	$= (1,88 \times 2 \times 0,75) : 3$	$= 1,13$

Mineralien hauptsächlich metamorphen Ursprungs

Rutil TiO_2	$= (6,23 + 2 \times 1,52) : 3$	$= 3,09$
Hämatit Fe_2O_3	$= (2 \times 4,45 + 3 \times 1,52) : 5$	$= 2,68$
Ilmenit FeTiO_3	$= (2,41 + 6,26 + 3 \times 1,52) : 5$	$= 2,65$
Staurolit $4\text{OAl}_2\text{SiO}_4(\text{O, OH})_4(\text{Fe, Mg, Al})_3$	$= (\text{Disthen} + 2,57 + 2,41 + 5,2) + 2 + 1,52 + 2 \times 0,75) : 7$	$= 3,06$
Granat $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	$= (3 \times 2,41 + 2 \times 5,2 + 3 \times 1,38) : 8$	$= 2,71$
Disthen und Andalusit OAl_2SiO_4	$= (2 \times 5,2 + 1,38 + 1,52) : 4$	$= 3,32$
Sillimanit $\text{Al}(\text{AlSiO}_5)$	$= (5,2 + 3,5 \times 1,59 + 3,5 \times 1,38) : 8$	$= 1,94$
Zoisit $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$	$= (2 \times 1,88 + 3 \times 5,2 + 3 \times 1,38 + 0,75) : 9$	$= 2,69$
Epidot $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$	$= (2 \times 1,88 + 2 \times 5,2 + 7,45 + 3 \times 1,3 + 0,75) : 9$	$= 2,60$
Serizit-Muskovit $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	$= \begin{cases} (0,75 + 2 \times 5,2 + 1,59 + 3 \times 1,38 + 2 \times 0,75) : 9 \\ (0,75 + 2 \times 5,2 + 3,5 \times 1,59 + 10,5 \times 1,38 + 2 \times 0,75) : 19 \end{cases}$	$= 2,04$ $= 1,74$
Augit der kristallinen Schiefer $\text{Ca}(\text{Mg, Fe}_2, \text{Fe}_3, \text{Al}_3, \text{Ti}_4)(\text{Si, Al})_2\text{O}_6$	$= (1,88 + 2,57 + 2,41 + 4,45 + 5,2 + 6,24) : 5 + 5 \times 1,38 + 3 \times 1,59) : 10$	$= 1,77$
Hornblende $(\text{CaNa})_2(\text{Mg, Fe, Al, Fe}_2, \text{Mn, Ti})_6(\text{Si, Al}_3\text{O}_{22})(\text{OH}_2)$	$= (1,88 + 1,03 + 5 \times 4,16 + 20 \times 1,38 + 10 \times 1,59 + 2 \times 0,75) : 39$	$= 1,75$
Chlorite $(\text{OH})_8(\text{Mg, Al, Fe})_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$	$= (8 \times 0,75 + 2,57 + 2,41 + 5,2 \times 2 + 10 \times 1,38 + 4 \times 1,59) : 28$	$= 1,64$

Mineralien hauptsächlich sedimentären Ursprungs

Pyrolusit MnO_2	$= (7,7 + 2 \times 1,52) : 3$	$= 3,58$
Hydrargillit $\text{Al}(\text{OH})_3$	$= (5,2 + 3 \times 0,75) : 4$	$= 1,86$
Böhmite AlOOH	$= (5,2 + 1,52 + 0,75) : 3$	$= 2,49$
Limonit FeOOH	$= (4,45 + 1,52 + 0,75) : 3$	$= 2,26$
Kaolinit $\text{Al}_2(\text{OH})_4 \text{Si}_2\text{O}_{10}$	$= (2 \times 5,2 + 3 \times 0,75 + 2 \times 1,38) : 8$	$= 2,02$
	$(2 \times 5,2 + 4 \times 0,75 + 12 \times 1,38) : 18$	$= 1,66$
Montmorillonit $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$= (2 \times 5,2 + 4 \times 1,38 + 2 \times 0,75 + 2 \times 0,70) : 10$	$= 1,88$
$(\text{OH})_2(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$= (2 \times 0,75 + 5,2 + 2,57 + 7 \times 1,38 + 7 \times 1,59 + 2 \times 0,70) : 20$	$= 1,57$
Hydroxyl- und Karbonatapatit	$= (5 \times 1,88 + 3 \times 1,0 + 0,76) : 9$	$= 1,46$
Pyrit FeS_2	$= (2,41 + 2 \times 1,16) : 3$	$= 1,57$
Siderit FeCO_3	$= (2,41 + 0,78) : 2$	$= 1,59$
Breunnerit $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$	$= (2,57 + 2,41 + 2 \times 0,78) : 4$	$= 1,63$
Dolomit $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$	$= (2,57 + 1,88 + 2 \times 0,78) : 4$	$= 1,48$
Kalzit CaCO_3	$= (1,88 + 0,78) : 2$	$= 1,33$
Anhydrit CaSO_4	$= (1,88 + 0,68) : 2$	$= 1,28$
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$= (1,28 + 2 \times 0,70) : 3$	$= 0,89$
Steinsalz NaCl	$= (1,03 + 0,55) : 2$	$= 0,79$
Silvin KCl	$= (0,75 + 0,55) : 2$	$= 0,65$

unendlichen Gruppen komplexe Anionenpotentiale, die auf Grund des in Tabelle II dargestellten Zusammenhanges offenbar desto kleiner werden, als die direkte Verknüpfung der Tetraeder fortschreitet. Die Zahlenwerte dieser Anionenpotentiale sind aber vorläufig noch nicht bekannt. In einer ersten Näherung lässt sich auch hier mit dem komplexen Anionenpotential der SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder rechnen, u. zw. so, dass man diesen Werten eine allmählich grösser werdende Rolle verleiht, wodurch der kleinere, zahlenmässig jedoch unbekannte Wert der unendlichen SiO_4 -Tetraedergruppen entsprechend approximiert wird. Die komplexen SiO_4 - und AlO_4 -Anionenpotentialwerte werden dann vervielfacht, u. zw. stets entsprechend der Abnahme der Zahl der O-Atome, die infolge der Verbindung der Tetraeder durch gemeinsame O-Ecken eintritt. In diesen Fällen wurden also die Ionenpotentiale der SiO_4 - bzw. AlO_4 -Tetraeder nicht nach der Zahl der Si- bzw. Al-Atome im Molekül, sondern nach der Summe der Zahl der Si- und Al-Atome und der zu ihnen gehörenden O-Atome in Rechnung gestellt. Das Verbindungspotential des Kalifeldspates KAlSi_3O_8 wurde z. B. nach diesem Prinzip als Durchschnittswert der Ionenpotentiale von 1 K-3 (AlO_4)- und 9 (SiO_4)-Tetraedern berechnet. In diesem Falle kommt somit in den Nenner der Ionenpotentialformel die Summe der laut der chemischen Formel vorhandenen sämtlichen Atome. (In der Tabelle III sind die Potentialwerte der Soro-, Ino-, Phyllo- und Tektosilikate sowohl einfach — also mit Anionenpotentialwerten des SiO_4 -Tetraeders nach der Zahl der Si-Atome — als auch mit der soeben besprochenen Annäherung der Tetraederverknüpfung berechnet.)

Bei der Berechnung von Tabelle III wurden übrigens die allgemein gebräuchlichen Ionenradien angewandt. Diese Zahlen können und müssen aber später verfeinert werden, u. zw. mit den von dem kovalenten bzw. heteropolaren Verbindungstyp, ferner mit den von der Koordinationszahl usw. abhängenden

tatsächlichen Ionenabmessungen, und später auch durch die Berücksichtigung der tatsächlichen Elektronenzahlen der einzelnen »Ionen«.

Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, im Verbindungspotential auch die Unterschiede der jeweiligen Koordinationszahlen in Rechnung zu stellen. In Tabelle III sind aber diese Unterschiede noch nicht berücksichtigt, infolgedessen stimmen die angenäherten Verbindungspotentiale z. B. des Kalzits und Aragonits, des Disthens und Andalusits miteinander überein.

Auf Grund des Begriffes des Verbindungspotentials können die magmatischen und sedimentären Gesteinsausscheidungen und im allgemeinen alle Kristallisationsprozesse in einer ersten Näherung folgenderweise gekennzeichnet werden:

1. Die Kristallisation findet in der Reihenfolge der abnehmenden Verbindungspotentiale statt.

2. Die sich gleichzeitig kristallisierenden syngenetischen Verbindungen (Mineralien) besitzen theoretisch das gleiche Verbindungspotential.

3. Das Verbindungspotential (Mineralpotential) stellt also einen Massstab für die freie Energie der sich bildenden Mineralien dar. Zuerst kristallisieren sich die Gemengteile mit der grössten freien Energie, d. h. mit dem grössten Verbindungspotential, danach die mit den folgenden Verbindungspotentialen, so dass sich stets der Gemengteil mit dem jeweilig grössten Potential bildet.

4. Da die Mineralien mit der geringsten freien Energie am stabilsten sind, verwittern die sich zuletzt kristallisierenden Mineralien mit dem kleinsten Verbindungspotential am schwersten.

5. Auf Grund des Verbindungspotentials (Mineralpotentials) lässt sich offenbar auch ein für das ganze Gestein charakteristischer Wert angeben, nämlich der Mittelwert der Verbindungspotentiale der im Gestein vorhandenen verschiedenen Mineralien. Die ultrabasischen Magmatite kristallisieren sich — wie aus den Tabellen III und IV ersichtlich — bei einem Verbindungspotentialwert ungefähr von 2,53—2,0, die basischen bei einem solchen von 1,60—1,50 und die sauren bei einem von 1,50—1,38.

Im allgemeinen stellt das Verbindungspotential die atomistische Ableitung der thermodynamischen Frage dar, die bisher hauptsächlich kalorimetrisch durch den Begriffskreis der freien Bildungsenergie gelöst wurde.

Es soll nun im folgenden die Anwendung des Verbindungspotentials in Fällen von magmatischen und metamorphen Gesteinen untersucht werden. Da die Anwendung des Verbindungspotentials auf sedimentäre Verhältnisse eine weit vielschichtigere Aufgabe darstellt (Problem des Verbindungspotentials des Kristallwassers), soll sie den Gegenstand eines späteren, gesonderten Aufsatzes bilden. Gleichfalls in eine gesonderte Studie gehört die Anwendung des Verbindungspotentials in der Deutung anderer Fragen, z. B. der diadochen Elementensubstitution und der Mikroparagenese.

2. Ionen und Verbindungspotentiale in der magmatischen Kristallisation

Die Kristallisation der magmatischen Gesteine kann einerseits auf Grund der Potentiale der einzelnen Ionen, andererseits auf Grund der Verbindungspotentiale abgeleitet werden.

Aus der abnehmenden Reihe der Ionenpotentiale folgt, dass im Magma die Vereinigung der Ionen mit dem grössten Ionenpotential (P^{5+} und Si^{4+}) zu komplexen Anionen noch im flüssigen Zustand einsetzt. Es ist nämlich offenkundig, dass das P^{5+} Ion mit einem Ionenpotential von 14,2, das Si^{4+} Ion mit einem solchen von 10,2 und später das Al^{4+} Ion mit einem solchen von 5,2 nicht bis zum Beginn der tatsächlichen Kristallisation freie einfache Ionen bleiben können, sondern sich schon früher mit den vorhandenen Anionen mit den grössten Ionenpotentialen, d. i. mit dem O^{2-} vereinigen. Durch ihre Vereinigung zu komplexen Anionen nimmt indessen — wie soeben gezeigt wurde — ihr Ionenpotential plötzlich beträchtlich ab: $(PO_4)^{3-}$ hat bereits ein Ionenpotential von nur 1,0, $(SiO_4)^{4-}$ ein solches von 1,38 und $(AlO_4)^{5-}$ ein solches von 1,59. Deshalb verbleiben diese Ionen vorläufig noch im gelösten Zustande. Am Anfang der Magmakristallisation vereinigen sich also nicht diese Ionen zu festen kristallinen Verbindungen, sondern die verhältnismässig grössten unter den noch freien, selbständigen Ionen, nämlich diejenigen mit einem Potential um 4—5. Solche sind hauptsächlich die pegmatophilen Elemente Ti^{3-4} , Zr^4 , V^{3-4} , Cr^3 , die als einfache Anionen die grössten Ionenpotentiale besitzen und sich dementsprechend mit den noch freien Ionen des Sauerstoffs, hauptsächlich zu Ti- und V-haltigen Magnetiten und Chromiten abbinden. Erst danach setzt die Kristallisation der Mineralien des Mg und Fe mit dem Ionenpotential von 2—3 mit dem bereits stabilen komplexen Anion, dem $(SiO_4)^{4-}$ als Olivin ein. Der Olivin wird infolge der immer stärker fortschreitenden Verknüpfung der SiO_4^{4-} Tetraeder später vom Hypersthen und dann von anderen Pyroxenen verdrängt. Danach folgt die Kristallisation der Mineralien von Kationen stets kleineren Potentials, nämlich des Ca mit einem Ionenpotential von 1,88, dann die des Na (Ionenpotential ungefähr 1,0) und des K (Ionenpotential 0,75); namentlich die des Diopsids, Amphibols, Biotits und andererseits des basischen, dann des sauren Plagioklases und schliesslich des Orthoklases, entsprechend der Kristallisationsfolge von Bowen. Die verhältnismässig späte Kristallisation der Al-Mineralien (Feldspäte) ist durch das nur etwa die Hälfte des Siliziumpotentials ausmachende Ionenpotential des Aluminiums bedingt, wodurch die AlO_4 -Tetraeder erst später entstehen. Die späte Kristallisation der OH-haltigen Mineralien — des Amphibols und Biotits — wird dagegen durch das sehr kleine komplexe Anionenpotential der OH-Gruppe (0,75) verursacht.

Die Anionen kristallisieren sich gleichfalls stets in der Reihenfolge der abnehmenden Potentiale der jeweils eben vorhandenen einfachen oder komplexen Anionen. Die zuerst entstehenden Mineralien (Chromit und Magnetit)

sind Oxyde, entsprechend dem grössten Anionenpotential (1,5) von O^{2-} . Danach folgt die Kristallisation des komplexen Anions SiO_4 , das kleineres Potential (1,38) hat.

Besonders bemerkenswert ist dabei, dass von den Mineralien mit komplexem Anionenpotential zuerst Al-freie einfache Silikate (Olivin), dann plötzlich die Silikate mit dem maximalen Al-Gehalt (basischer Plagioklas), und nur danach die Al-ärmeren Silikate (saure Plagioklas und schliesslich Orthoklas) folgen. Diese paradoxe, bisher nicht erklärte Kristallisationsfolge des Al und Si führte auch in der Frage der Gitterenergie zu einem Widerspruch. Auf Grund dieser Tatsache konnte sogar — in Abweichung von der allgemeinen Auffassung — angenommen werden, dass die Kristallisation nicht nach abnehmenden, sondern nach wachsenden Gitterenergien erfolgt (*Tauson*).

An Hand der vorliegenden Untersuchungen über das komplexe Anionenpotential findet nun diese Frage eine eindeutige Lösung. Das Ionenpotential des Al^{3+} (5,2) ist viel kleiner als das des Si^{4+} (10,2), dementsprechend entstehen — wie schon erwähnt — die AlO_4 -Tetraeder auch später als die SiO_4 -Tetraeder. Wenn aber im Magma ausser den SiO_4 -Tetraedern auch bereits AlO_4 -Tetraeder vorhanden sind, dann kristallisieren sich diese schneller als die SiO_4 -Tetraeder, da das komplexe Anionenpotential von $(AlO_4)^{5-}$ grösser ist (1,59) als das von $(SiO_4)^{4-}$ (1,38). Nach den reinen Silikaten (Olivin, Pyroxen) scheidet sich demnach u. a. das Mineral aus, in welchem sich $(AlO_4)^{5-}$ mit $(SiO_4)^{4-}$ im Gleichgewicht befindet: basischer Plagioklas. Erst nach der Kristallisation des überwiegenden Teiles der $(AlO_4)^{5-}$ -Tetraeder kann wieder die Kristallisation der im allgemeinen im Überschuss befindlichen $(SiO_4)^{4-}$ -Tetraeder ins Übergewicht gelangen und sich dementsprechend saurer Plagioklas und Orthoklas bilden.

Dadurch wird auch die Aluminiumarmut der ultrabasischen, der Aluminiumreichtum der intermediären und dann wieder die Aluminiumarmut der sauren Magmatite bei allmählich abnehmendem Si-Gehalt verständlich. (Ein anderes Al-Maximum zeigt sich dann in den Alkaligesteinen, dies ist aber bereits das Ergebnis der Differentiation nach der Ionenwichte, wie dies vorher vom Verfasser im II. Teil seiner Studien über die geochemische Migration der Elemente dargelegt wurde.)

Die Reihenfolge der Kristallisation in den sauren Gesteinen ist insofern abweichend, als hier die Menge des Cr und Fe bereits infolge der vorhergehenden Kristallisation der (ultra-)basischen Gesteine wesentlich abgenommen hat, so dass es kaum mehr zur Bildung von Chromit im Laufe der Vorkristallisation der sauren Magmatite kommt. An seiner Stelle scheiden sich jetzt im sauren Magma hauptsächlich die sich relativ angereicherten Zr-, TiO_4 - und PO_4 -Moleküle in Form von Zirkon, Apatit und Titanit aus, wobei sich die letzteren mit dem Ca vereinigen, welches nämlich von den in grösserer Menge vorhandenen Kationen das grösste Ionenpotential besitzt. Das Zirkonium bildet, da es ein geringeres Ionenpotential als Ti und P aufweist, kein frühes komplexes

Anion, sondern kristallisiert sich als einfaches Kation im Zirkon aus. Von den AlO_4 -Anionen verbleibt für das saure Magma ein nur noch verhältnismässig geringer Prozentsatz, ihre Konzentration genügt daher nicht mehr zur Bildung von basischeren Plagioklasen. In den sauren Gesteinen entstehen daher hauptsächlich nur Al-arme saure Plagioklase und Kalifeldspäte.

Zum Schlusse kristallisiert sich aus den sauren Magmen reiner Quarz. Dieser könnte entsprechend seiner halb kovalenten, halb Ionenbindung auch als eine Verbindung der $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -Gruppe mit dem fast neutralen Si^0 -Atom aufgefasst werden, also als Siliziumsilikat: $\text{Si}(\text{SiO}_4)$. Das Ionenpotential des vollständig neutralen Si^0 wäre dann in kovalenter Bindung offenbar Null.

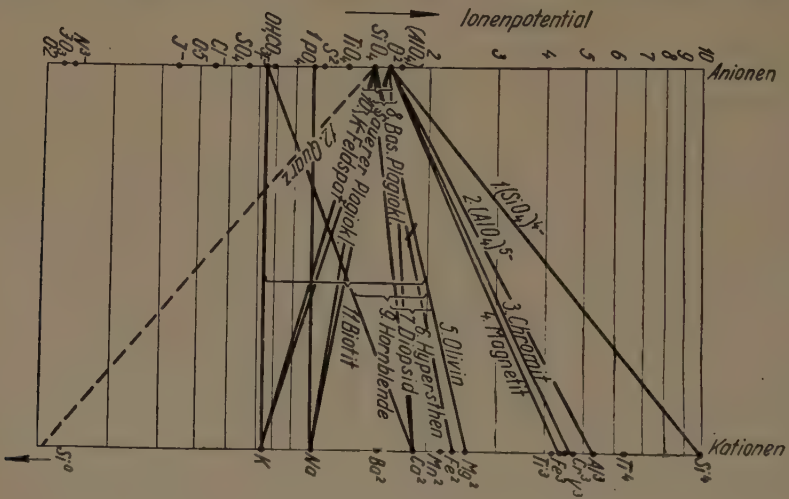


Abb. 1

Zur Ableitung des Verbindungspotentials des Quarzes muss folgendes in Betracht gezogen werden. Nach Verbindung des Si^{4+} -Kations mit dem O^{2-} -Anion sinkt das Ionenpotential auf einen Wert von 1,38. Bei weiterer Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder setzt sich die Abnahme des Ionenpotentials weiter fort. So ist z. B. das Ionenpotential der durch die Assoziation von zwei SiO_4 -Tetraedern zustande gekommenen $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ -Gruppe offenbar kleiner als 1,38, das von noch grösseren Tetraedergruppen allmählich noch kleiner. Bei der Kristallisation des Quarzes nähert sich das Potential dieser fast unendlich gewordenen Gruppe schliesslich asymptotisch etwa dem Nullwert. Auf Grund der Verbindungspotentialformel darf also als Ionenpotential des Quarzes ein Wert angesehen werden, der etwa in der Mitte zwischen dem Ionenpotential 1,38 des anfänglichen SiO_4 -Tetraeders und dem Ionenpotential Null des zum Abschluss bestehenden, unendlich viele Tetraeder umfassenden SiO_4 -Netzes liegt.

Diese Verhältnisse können auch in einem Diagramm (vgl. Abb. 1) dargestellt werden.

Eine Reihenfolge nach abnehmenden Ionenpotentialen lässt sich auch in der sog. agpätischen Kristallisation der Alkaligesteine ableiten, wie dies in der erwähnten früheren Arbeit gezeigt wurde.

Die ganze Ableitung der magmatischen Kristallisation kann aber viel einfacher auf Grund der *Verbindungspotentiale* durchgeführt werden. Durch Einführung der Zahlenwerte des Verbindungspotentials wird die Berücksichtigung verschiedener Überlegungen über die komplexbildenden Potentialveränderungen und Konzentrationsveränderungen verschiedener komplexer Anionen, die bei der Ableitung der Kristallisation aus den Ionen bzw. Ionenpotentialen nicht zu vermeiden waren, vollständig überflüssig. Die ganze Frage vereinfacht sich auf die Feststellung, dass die Kristallisation in der Reihenfolge der abnehmenden Verbindungspotentiale der Mineralien erfolgt. Diese Verhältnisse werden durch das bekannte *Bowensche* Kristallisationsdiagramm veranschaulicht, welches sich nun als Funktion der Verbindungspotentiale ergibt (Tab. IV).

Die eine der seit *Rosenbusch* akuten Hauptfragen der magmatischen Kristallisationsfolge findet somit eine eindeutige und einfache theoretische Lösung.

Tabelle IV

Die ergänzte *Bowensche* Kristallisationsfolge als Funktion der Verbindungspotentiale

<i>Vorkristallisation</i>		
Chromit	2,53	
Ti-V-Magnetit	2,50	
Magnetit	2,47	
<i>Hauptkristallisation</i>		
Diskontinuierliche Folge	Kontinuierliche Folge	
Olivin (Mg : Fe = 1 : 1).....	2,13	
Hypersthen (Mg : Fe = 1 : 1) ...	1,60	
Diopsid-Augit	1,54	
Amphibol	1,51	
Biotit	1,47	
	Anorthit	1,52
	Albit	1,41
	Orthoklas	1,38
<i>Nachkristallisation</i>		
Quarz	1,38 (0,69)	
Zeolithe	}minimale Zahlenwerte	
andere hydrothermale Mineralien		

3. Die idioblastische Reihe der kristallinen Schiefer

Die geochemische bzw. petrographische Anwendung des Verbindungspotentials kann auch an einer der auffallendsten Eigenschaften der kristallinen Schiefer, nämlich an den morphologischen Verhältnissen ihrer Mineralien, d. i. an der idioblastischen Reihe veranschaulicht werden. Von der idioblastischen Reihe der »abnehmenden Kristallisationskraft«, die von *Becke* schon im Jahre

1903 für die alpinen kristallinen Schiefer festgestellt und seither von anderen Forschern im grossen und ganzen als allgemeingültig anerkannt wurde, wies *Becke* selbst nach, dass sie in groben Zügen der Reihe der abnehmenden Dichten entspricht. So ist es denn verständlich, dass sie mit dem fiktiven Molarvolumen *Rambers* in unmittelbarer Beziehung steht, worauf auch *Barth* hinwies. *Eskola* zeigte andererseits, dass die idioblastische Reihe im grossen und ganzen der zunehmenden Assoziation der SiO_4 -Tetraeder entspricht.

Wie sind nun diese Verhältnisse im allgemeinen, auch bezüglich der nichtsilikatischen Mineralien der *Beckeschen* idioblastischen Reihe zu deuten?

Da das Verbindungspotential den Zahlenwert der Bindungskraft der Mineralien darstellt, so ist eine unmittelbare Beziehung zwischen dieser und der idioblastischen Reihe zu erwarten. Tabelle V enthält die *Beckesche* idioblastische Reihe als Funktion der Verbindungspotentiale der fraglichen Mineralien. In dieser Tabelle sind die Mineralien innerhalb der von *Becke* unterschiedenen Stufen nach abnehmenden Verbindungspotentialen angeordnet.

Tabelle V

Stufe nach <i>Becke</i>	
1.	Disthen 3,32, Rutil 3,09, Staurolith 3,06, Sphen 2,76, Granat 2,71, Hämatit 2,68, Ilmenit 2,65
2.	Zoizit 2,69, Epidot 2,60
3.	augitischer Pyroxen der kristallinen Schiefer 1,77, gewöhnlicher grüner Amphibol der kristallinen Schiefer 1,75
4.	Breunnerit 1,63, Dolomit 1,48
5.	Muskovit 1,74, Chlorit 1,64, Biotit 1,47
6.	Kalzit 1,33
7.	Plagioklas 1,52—1,41, Quarz 1,38
8.	Orthoklas-Mikroklin 1,379

Aus Tabelle Vergibt sich, dass die idioblastische Reihe bei den silikatischen Mineralien genau der Reihenfolge des abnehmenden Verbindungspotentials entspricht. Die entsprechenden Werte der nichtsilikatischen (karbonatischen) Mineralien sind etwas kleiner als die der Silikate. Der Grund hierfür ist offenbar: die Karbonate stellen eher Ionenverbindungen und die Silikate etwas mehr kovalente Bindungen dar. Aus diesem Grunde sind die tatsächlichen Verbindungspotentiale der Silikate gewöhnlich etwas kleiner als die angegebenen Werte, d. h. sie stehen dem Potential Null der reinen kovalenten Bindung etwas näher.

Das Verbindungspotential gibt also nicht nur eine eindeutige zahlenmässige Bestimmung der kristalloblastischen Reihe und der sog. »Kristallisationskraft«, sondern ermöglicht auch die Bestimmung der Stelle irgendwelcher beliebigen

Mineralien von bekannter Gitterstruktur in der kristalloblastischen Reihe. Dadurch ist aber auch die Möglichkeit der Bestimmung der relativen »Kristallisationskraft« der verschiedensten Mineralien gegeben.

Auf Grund der dargelegten Überlegungen gehorcht somit die kristalloblastische Reihe denselben Gesetzen wie die Reihenfolge der Kristallisation der magmatischen und sedimentären Gesteine, d. h. auch sie wird in erster Linie durch das Verbindungspotential bestimmt.

4. Geoenergetische Beziehungen

Die von *Fersman* begründete geoenergetische Auffassung der geochemischen Erscheinungen eröffnete für die Geochemie neue Perspektiven. *Fersman* ging in seinen geoenergetischen Untersuchungen bekanntlich von der Berechnung der Gitterenergie durch die *EK*-Werte aus. Zur Ableitung der magmatischen Kristallisation hat sich indessen die Gitterenergie als weniger geeignet erwiesen. Dies ist leicht verständlich, da ja die Gitterenergie die Messzahl der Energiedifferenz zwischen dem Kristallgitter und den einzelnen selbständigen freien gasförmigen Ionen darstellt, während z. B. die magmatische Kristallisation bereits nicht mehr aus einzelnen selbständigen freien gasförmigen Ionen, sondern aus einem teils schon zu komplexen Ionen assoziierten Schmelzsystem stattfindet. Zur Veranschaulichung der Beziehung mit der magmatischen Kristallisationsfolge leitete *Fersman* besondere *EK*-Werte für die komplexen Ionen und schliesslich auf rein empirischer Grundlage auch die sog. Paragenwerte der Mineralien ab. Diese stehen aber in keiner unmittelbaren Beziehung mit dem Begriff der Gitterenergie.

Ebenso können auch die aus den *Paulingschen* Elektronegativitätswerten berechneten Kationen-Elektronegativitätsmittelwerte der Mineralien und die daraus und aus dem *Buergerschen* Assoziationsfaktor berechneten Energieindizes (*Gruner*) nur in eine höchstens angenäherte Beziehung mit der Kristallisation gebracht werden. In der *Bowenschen* Kristallisationsreihe schwanken nämlich die Energieindizes der aufeinander folgenden Mineralien recht unregelmässig, obgleich eine zunehmende Tendenz dieser Werte erkenntlich ist: Olivin 1,28, Hypersthen 1,40, Diopsid 1,35, Amphibol 1,45, Biotit 1,42, Anorthit 1,44, Albit 1,49, Orthoklas 1,47, Quarz 1,80. Da der ganze Bereich der Energieindizes zwischen 1,14 und 1,80 fällt, sind somit die erwähnten unregelmässigen Schwankungen als recht gross anzusprechen.

Die Verbindungspotentiale stellen dagegen bereits ein feineres und empfindliches Mittel zur Berechnung dieser und der meisten anderen wichtigen geoenergetischen Probleme — u. a. auch der Probleme der diadochen Elementensubstitution — dar.

So wird denn die Ableitung der magmatischen und sedimentären Kristallisation sowie der damit verwandten übrigen geoenergetischen Erscheinungen,

der »Kristallisationskraft«, der diadochen Elementensubstitutionen usw., aus rein physikalischen Begriffen durch die Einführung des Verbindungspotentials ermöglicht.

ZUSAMMENFASSUNG

In der geochemischen Literatur wurden die Ionenpotentialwerte bisher nur auf die Kationen angewandt. Es lassen sich aber auch die Ionenpotentialwerte der Anionen und sogar der komplexen Anionen errechnen (Tabelle I). Die in der magmatischen und sedimentären Kristallisation nachweisbare kompensatorische Wirkung der Kationen- und Anionenpotentiale weist darauf hin, dass selbst den Verbindungen (Mineralien) ganz bestimmte Potentialwerte zukommen, wodurch ihre freie Energie, z. B. bei der Kristallisation bestimmt wird. Das Verbindungspotential kann auf Grund der Ionenpotentiale ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 usw. der in Verbindung mit der Zahl a , b und c der Atome teilnehmenden Ionen mittels folgender Formel errechnet werden:

$$\psi = \frac{\psi_1 a + \psi_2 b + \psi_3 c + \dots}{a + b + c + \dots}$$

Die Untersuchung der magmatischen Kristallisation zeigt, dass die Kristallisation in der Reihenfolge der abnehmenden Verbindungspotentiale stattfindet und dass die Verbindungspotentiale der sich zusammen kristallisierenden (syngenetischen) Mineralien gleich gross sind.

Die idioblastische Reihe der Metamorphite entspricht ebenfalls der Reihe der abnehmenden Verbindungspotentiale. Dies ermöglicht die genaue Bestimmung der Stelle, die ein beliebiges Mineral in der idioblastischen Reihe einnimmt. Es stellt also auch eine Messzahl der sog. »Kristallisationskraft« dar.

Auf Grund des Verbindungspotentials können auch manche umstrittene Fragen gelöst werden, die sich aus der Berechnung der Gitterenergien ergaben, z. B. die Zunahme der Gitterenergie der Plagioklase im Laufe der Kristallisation.

Auf Grund der Verbindungspotentiale der Mineralien lassen sich auch für die einzelnen Gesteine charakteristische Gesteinspotentialwerte ermitteln.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ОЧЕРК ОБ АНИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ И ПОТЕНЦИАЛАХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Э. Садецки-Кардос

Резюме

В геохимической литературе величины ионных потенциалов до сих пор были приведены лишь в отношении катионов. Однако величины ионных потенциалов анионов и даже комплексных анионов также вычислимы (табл. I). Компенсирующее действие катионных и анионных потенциалов, выявленное в магматической и осадочной кристаллизации, указывает на то, что минералы и химические соединения сами также участвуют в кристаллизации с определенными величинами потенциалов. Этот потенциал химических соединений можно рассчитать на основании ионных потенциалов ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 ионов, участвующих в соединении атомами a , b , c по следующей формуле:

$$\psi = \frac{\psi_1 a + \psi_2 b + \psi_3 c + \dots}{a + b + c + \dots}$$

Подробный анализ магматической кристаллизации показывает, что 1. кристаллизация происходит в порядке уменьшения потенциалов соединений и 2. потенциалы соединений совместно кристаллизующих минералов равны.

Идиобластовая серия метаморфических пород также соответствует серии уменьшающихся потенциалов соединений. Это допускает точное определение положения какого-либо минерала в идиобластовой серии т. н. »кристаллизационной силы«.

На основании потенциалов соединений можно также выяснить некоторые спорные вопросы, возникшие при вычислении энергии решетки, как напр. нарастание энергии решетки плагиоклаза в течение кристаллизации.

На основании потенциалов соединений минералов для каждой породы также можно рассчитать одну характерную величину породного потенциала.

THE ENRICHMENT OF URANIUM IN SOME BROWN COALS IN HUNGARY

By

S. SZALAY

Institute of Experimental Physics of the University, Debrecen

Manuscript received July 17, 1952

Earlier radiologic investigations by the author, in collaboration with A. Földvári, geologist, revealed [1, 2, 3, 4, 5], that the two granitic mountains of Hungary (the Mecsek-Mountains near the town Pécs and the Velence-Mountains at Lake Velence) contain a larger concentration of uranium and thorium than the average of the Earth's crust. The uranium content of the granites of the above-mentioned Mountains amounts to about 8—9 grams/metric tons, the Th content 40—60 grams/tons, respectively, as determined by emanometric measurements carried out by the author [1].

Occasionally we measured with our portable Geiger—Müller counter equipment the activity of an exposed liassic coal shale near the coal mine of Mecsek-Szabolcs in the Lantos-Valley, and observed with astonishment that its γ -ray activity was higher than that of the granites of the same Mountains. This result was so far embarrassing, as some sources in the literature deny enriched activity in brown coal or even state the opposite [6]. In radioactive (γ) well-logging work, coal strata are conventionally regarded as inactive and as giving a negative indication.

This observation directed our interest to some other coal mines in Hungary and we carried out rough radioactivity measurements by means of our portable and standardized G. M. counter equipment. We measured the total γ -ray activity with a brass G. M. tube, placed into a hole about 40 cm deep, bored into the rock or into the brown coal. We compared the measured impulse rate with the cosmic ray background counting rate of the same G. M. tube measured on the Earth's surface. The radioactivity quotient obtained in this way was a rough measure of the total radioactivity content of the rock measured. We have found that some of the brown coal strata in some coal mines near the detritus zone of the above-mentioned granitic mountains contain considerably enriched concentration of radioactivity exceeding the average of the Earth's crust.

The activity amounted approximately to the same value, as oil shales and other bioliths sometimes possess, the latter values being well known from the literature. (For example some oil shales in the USA investigated by W. L. Russel [6] or the Cambro-ordivician oil shales of Sweden [7] and similar

oil shales in the Baltic and in the Leningrad territory of the USSR [8]). The uranium content of those shales amounts to about 0,01% or less, seldom somewhat more. We observed that in the same coal mines some coal strata and adjoining coal shales are radioactive, some others are quite inactive. This fact obviously demonstrated that some geochemical enrichment took place at the time when those coal strata were formed. It seemed to the author that this radioactivity had its origin in the granites and after the chemical decomposition of them it migrated as a very diluted aqueous solution into the sea, in the lagunes of which the coal strata were formed. Thus the uranium may have been enriched in the coal

Many investigators stated [9, 10, 15] the problem of the biogeochemical enrichment of U in bioliths. W. I. Vernadsky [10] states the problem as follows: Uranium becomes enriched in some unknown way in bioliths and separates itself from thorium with which it is always associated in eruptive rocks.

The author became interested in the enrichment of U in brown coals, which seemed to be related by the same unknown process to the enrichment of U generally known in bioliths.

The author obtained about 100 kg samples in wooden boxes from nearly all coal mines of Hungary. The actual sampling was carried out by the mine geologists and usually several samples including the most important coal strata were gathered out of the same coal mine. The coal samples were measured in the original wooden boxes by means of a G. M. counter. A brass G. M. counter of 20 mm diameter, 10 cm active (counting) length in an iron container of 3 mm wall thickness was placed into the middle of the coal sample of about 100 kg. We got in this way a rough γ -ray activity count which gave a rough check of the activity of the sample. The activity was expressed in the rate of the activity count (natural background subtracted) to the cosmic ray counting rate of the same G. M. counter. The cosmic ray counting rate of the G. M. counter was 20 impulses/minutes. The sample was large enough to be regarded as being nearly in γ -ray absorption equilibrium for the accuracy (about 20%) of these rough approximative measurements.

When a large number of samples were measured, which represented nearly all significant coal strata of the more important coal mines of Hungary, the following facts could be stated:

a) the majority of the coal samples showed to be entirely inactive, in fact less active, than the average activity of the Earth's crust,

b) the minority of the samples was considerably active, giving a γ -ray counting rate 5–6 times that of the cosmic ray counting rate of the same G. M. tube,

c) all the active coal samples were received from the coal mines which were situated not far away from the two still existing granitic territories of Hungary (Mecsek-Mountains, Velence-Mountains), all being situated within the Transdanubian territory of the country.

The results of these approximative measurements are plotted on the geographical map of the coal fields of Hungary (Figure 1). Measured samples are represented by circles. Empty (○) circles mean a γ -activity quotient of less than 1 (between 1,0—0). The activity of these samples is certainly less than the average activity of the Earth's crust. Half black circles (◐) denote an activity quotient of more than 1 and less than 2,5. These samples have an activity of the same order of magnitude as the Earth's crust. Full black (●) circles denote γ -counting rates of more than 2,5, they amounted usually to about 5—6 times the cosmic ray counting rate. The radioactivity of these samples is definitely enriched several times above the average radioactivity of the Earth's crust.

Granitic or crystalline territories are denoted by crosses, coal fields by points, detritus zones of the granites by small empty circles.

A more detailed account of these measurements was published in Hungarian [11]. No details but the map (Fig. 1) will be given here. When looking at the map; one gains the impression that the granitic massives which were probably much more extensive during the liassic and cretaceous geological ages, must be the original sources of uranium, which migrated during those ages into the sea and concentrated itself in some unknown way into the growing morass peat strata. The author is of the opinion, that this unknown concentration process must be the same one, as is stated generally to be related to decomposing organic matter (for example the enrichment in bituminous and oil shales, etc. generally called bioliths).

If we suppose that this concentration process is not acting on thorium, or if it is, is acting less on it than on uranium, as stated by W. L. Russel [6] for oil shales, then the largest part of the measured radiation is coming from uranium. In this case the grade of concentration for uranium is much higher and may amount to about 25 times that of the average of the Earth's crust, i. e. about 100 g U/tons against about 4 g U/tons.

The decision of this question necessitated exact uranium analyses of the most active coal samples. No counting methods could be used for the immediate determination of the U content, because G. M. counters are actuated mostly by the radioactive by-products — having a shorter life — of U (Ra, RaB, RaC, etc.) and it is not certain that those products are in radioactive equilibrium with the U in coals. No details of these analyses will be given here. They were carried out by ashing the coal and fusing the coal ash in the usual analytical way in a platinum crucible. After the essential separation and purification, the U content was immediately determined by the methods of chemical analyses. These analyses justified the supposition that it is the U which is concentrated. The concentration is nearly in the order of magnitude of 0,01% in the coal, usually about 0,006%. The author became interested in the biogeochemical concentration phenomenon itself, as it seemed that there was a still unknown law of nature needing scientific clarification.

A brief summary of the laboratory experiments will be given here which were carried out in 1951 and seem to throw light on this obscure phenomenon.

At first some working-hypothesis had to be chosen in order to have a leading line for the experiments. The following possible hypotheses were contemplated :

a) U is concentrated from the water by living plants as a trace element and remains fixed even after the death of the plants in the debris.

b) U is concentrated from the water by the dead plant substance, which is moldering under probably anaerobic conditions, under the water.

c) Other possible hypotheses, e. g. simultaneous colloidal precipitation in a special chemical environment with iron-hydroxide, mangan-hydroxide or sulfides, etc.

Hypothesis a) has been discarded at once, because U is not a bioelement and is generally not concentrated by various plants, moreover it is highly poisonous.

Hypothesis c) has been discarded because it is well known that the U content of marine sediments is always strongly associated with organic substance (e. g. oil-shales, bituminous-shales, and the well known U-bearing colm-coal-lenses in Sweden, etc.).

Experiments were started in the sense of hypothesis b).

If we suppose that the plant debris moldering under the water are able to adsorb U from a very diluted solution, then they have this property even in our days. From an existing morass (Haláp), samples of moldering plant debris, acidic morass soil and peat were gathered. The samples were then purified from sand and clay by repeated sedimentation, powderised and washed by a large amount of distilled water. After drying, about 1 g of the samples were placed into a filter-paper-funnel. After wetting with water, various volumes (1–5 cc) of 1% uranyl nitrate solution were poured over the samples and the clear filtrates, dropping from the funnel, were analysed qualitatively for U, (after adding of hydrochloric acid, potassium ferrocyanide solution was added to develop the well-known and very sensitive brown coloration of U-ferrocyanide).

The results of these experiments were really astonishing. No U was detectable in the filtrate. All U seemed to be quantitatively extracted from the liquid. The experiments described shortly below, fortified the opinion that the key to the biogeochemical enrichment phenomenon has been found.

The aim of the following experiments was to decide how long the adsorption process takes. The experiments showed that the adsorption is a very quick process, it is completed within 1 or 2 minutes or even a few seconds. The time could be shortened by agitation. The time taken is not used for the adsorption itself, which seems to be instantaneous, but it is needed for the diffusion of the uranyl-ions through the liquid-phase to the adsorbing solid surface.

The task of subsequent experiments was to investigate the strength of the adsorption, i. e. how large a degree of acidity of the liquid phase is needed to release the U from the adsorptive binding. Experiments showed that U could not be liberated again by large volumes of distilled water. 1% acetic acid ($p_H = 3-4$) partly liberates the adsorbed U, 1% hydrochloric acid is needed ($p_H = 0,6$) to liberate U nearly completely.

The adsorption power of lignite and brown coal was investigated in a series of experiments. Powderised lignite from the Petőfi-mines (Selyp, Hungary) and brown coals showed qualitatively the same adsorbing property when investigated in the way mentioned above. The lignite and coals reserved the adsorbing property when bituminous and rosinous parts of them were extracted by a cold treatment with alcohol and benzene. Some diminution of the adsorbing capacity was observed when the extracted powder was treated with diluted (1–5%) hydrochloric acid which was needed in some experiments to remove other adsorbed disturbing cations (Ca^{++} , Fe^{+++} , etc.).

Further experiments showed that U is adsorbed by the preparations above from its complex alkali-carbonate solutions equally well (e. g. from a sodium-uranyl-carbonate solution). This experiment was important, because in the opinion of the author U is dissolved in this form from the chemically decomposing granites by water probably as the complex potassium-uranyl-carbonate.

A rough check was made about the maximum adsorption capacity of peat against U. Several cc of a 1% uranyl-nitrate solution were dropped in sequence into a filter paper-funnel over 1 g of adsorbing peat. The clear filtrate dropping down was regularly tested for U. The experiment showed, that the peat-preparation becomes saturated for U in the concentration range of 50–250 mg uranyl-nitrate per g (dry weight) peat. This amount is astonishingly high, reaching the limit at about 10% by weight of U and amounting to about 0,5% in the number of adsorbed atoms. Preparations made from lignite powder showed a lower adsorption capacity, reaching the lower limit given above.

The experiments mentioned above are chiefly qualitative. More exact quantitative determinations are now partly finished or still in progress and will be published in a subsequent paper.

The experiments described above revealed the fact that U is strongly adsorbed or chemically bonded in an insoluble form by moldering plant debris, peat or lignite from an aqueous uranyl-nitrate or a complex uranyl-alkali-carbonate solution. The adsorption showed definitely a surface saturation phenomenon, with a maximum adsorbing (or binding) capacity of a given lignite preparation.

The experiments were controlled by various control experiments. As an example the role of clay-minerals was excluded by means of the hand sampling of the lignite pieces. From a larger quantity of lignite such fossile plant parts

were selected which still preserved their wooden structure and were free from any clay. Clay minerals showed an ion-exchange for U as well as for other cations well known. An account of other experiments can be dismissed here because the following more recent experiments will throw more light upon this adsorption phenomenon.

The question arose what may be the adsorbing agent in the lignite? At first tannic acid was contemplated, because tannic acid gives an insoluble compound with U and is very widely distributed in the plant world. It is a well-known complex product of gallic acid molecules [12], which give an insoluble brown precipitate with U. Gallic acid has an aromatic structure, it is consisting of a benzene ring, substituted by 3 phenolic OH groups in vicinity position and by a single COOH group in the symmetric position (Fig. 2). A series of the author's

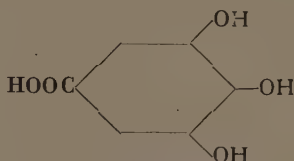


Fig. 2. Chemical formula of gallic acid

experiments showed that phenolic hydroxide groups are giving a brown coloration with the uranyl ion, similarly to the violet-purple coloration of the ferric ion with them. Otherwise it is well known that tannic acid and gallic acid are easily oxidisable and could not survive long geological periods except in steadily reducing surroundings. A study of the literature of the development and chemistry of coal showed [15], that coal is formed chiefly from lignine and during its long ageing process changes and polymerizations are taking place in which humic substances play the largest role. Though the chemical structure of these substances is still insufficiently known, it is generally accepted that they are formed chiefly according to the theory of *Fischer* and *Schrader* from the more resistant lignine part of the plant substance by biological decomposition (caused by bacteria, fungi and insects). The largest part of moldering plant substance, peat, lignite and still a large part of brown-coal consists of humic acids or of their products of polymerization (huminites). They have a polyaromatic ring structure substituted by phenolic-hydroxyl, methoxyl, carboxyl and other groups [16].

The author was led by the consideration of these facts to the working-hypothesis that the humic acids may be responsible for the adsorption of U. A commercial product, »Acidum huminicum«, kindly transmitted by the firm *E. und G. Habich's Farbenfabrik G. m. b. H.* Vesterhagen (Weserbergland, Germany) showed a similar adsorption for U as lignite.

Other humic acid preparations were prepared by the author from the lignite preparations mentioned above, in the following way :

Lignite powder purified from the bituminous and resinous parts by alcohol and benzene was cooked under an argon atmosphere for several hours with a 20% aqueous solution of NaOH. A brown solution of sodium humates was obtained. The syrupy solution was diluted, quickly filtered and acidified with acetic acid. A brown precipitate flocculated, which was gathered in a filter paper-funnel and washed with an abundant amount of distilled water. This precipitate consisting of humic acids, showed a high adsorption of uranyl ions. Although this experiment was carried out qualitatively, the preparation showed a similar or higher adsorption capacity than that of the original lignite.

The above experiments indicated definitely that the humic acid content of the moldering or putrefying plant substance is the adsorbing agent responsible for the enrichment of U.

It is well known from agrochemical literature [17] that humic substances have an adsorbing power for cations and act in this respect as ion-exchangers in the soil. No data were found by the author in the literature which could prove that their adsorption power for U was ever investigated or even known. It seems to be highly probable that it is the same ion-exchange phenomenon which bonds most of the cations generally to humic acids, which is responsible for the enrichment of U in some brown coals in Hungary and probably in all radioactive bioliths. Recent quantitative investigations of the author are showing that the adsorption of U on lignite shows a regular adsorption isotherm which can be represented by the usual adsorption theory of *Langmuir*. A detailed account of these investigations will be given in a subsequent paper.

Not much can be said at this moment about the exact nature of the binding of uranium on the surface of humic particles. Very little is yet known about the structure of humic acids. They have a molecular weight of over 1200, have a polyaromatic structure with phenol-hydroxylic, carboxylic, and some other groups on it (Fig. 3). As it is well known, the hydrogen ions dissociate from

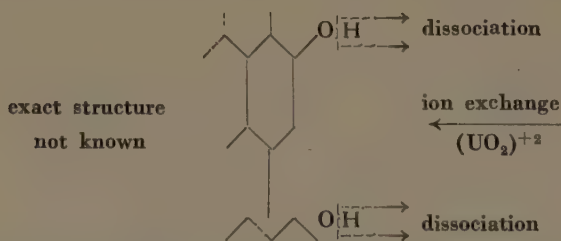


Fig. 3. Assumed binding action of humic acids against uranium

the complex structure, leaving behind a negatively charged acidic complex, which may be neutralised by cations. It seems that uranium is exchanged for a cation, either for the hydrogen ion itself, or an other exchanged one. It is

probable that the author will be able to present more progress in this question in the subsequent paper. W. T. McGeorge [18] finds chemical equivalency of various adsorbed cations, but he has not investigated the adsorption of U.

The experiments described above seem to give satisfactory evidence for a geochemical theory of the enrichment of U in brown coals or generally in all other bioliths. The theory and the most important evidences will be presented clearly on the following scheme (Fig. 4).

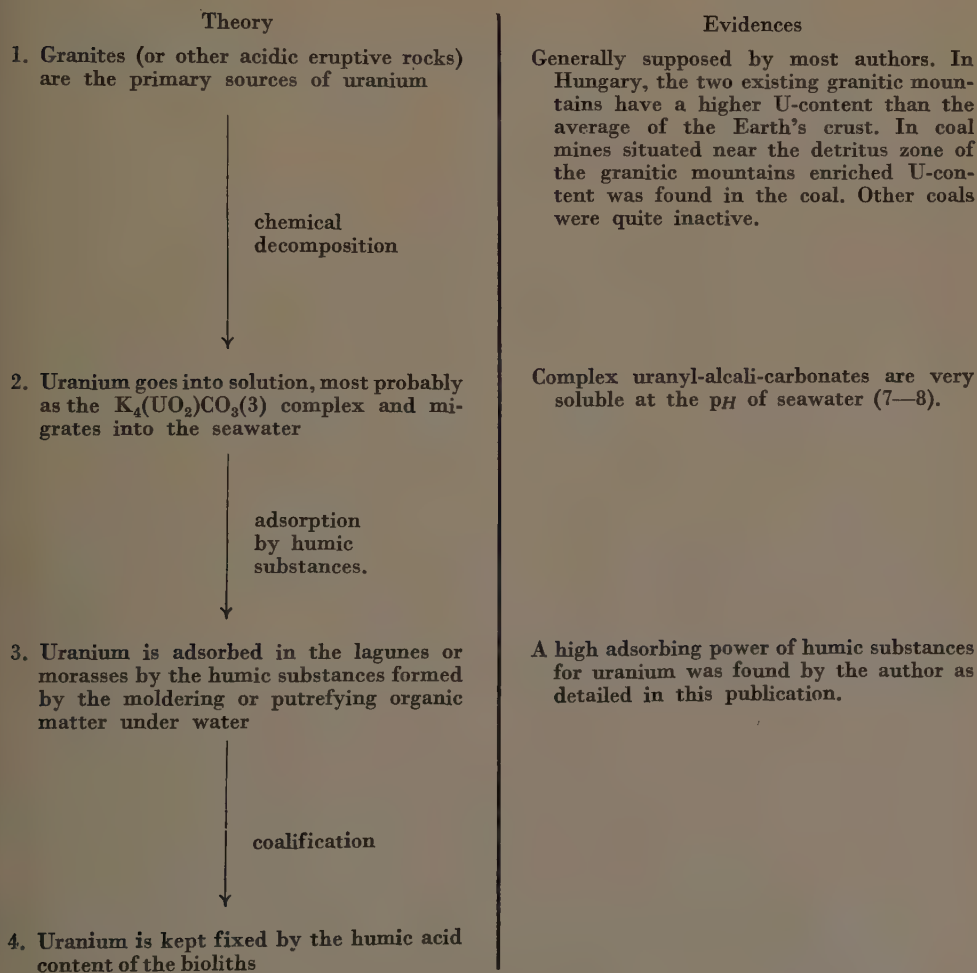


Fig. 4. Scheme illustrating the migration and enrichment of uranium into coal or other bioliths.

Some possible criticism may arise against this theory from various points of view. An attempt is made here to deal with some of them.

At first, ionic exchange processes are reversible and it may be asked whether the U concentrated in peat or organic marine sediments may not be eluted by large amounts of water if the concentration of U in the water is very small. An answer to this question is the determination of the adsorption isotherm on purified lignite powder which is nearly complete now. It will be published in a subsequent paper. The author observed that, when the concentration of U is less than half of the saturation concentration (10–20 mg U per g of lignite), the equilibrium concentration in the liquid phase is so small, that it could not be detected by means of the very sensitive U-ferrocyanide reaction. The concentration in the liquid phase is certainly less than $5 \cdot 10^{-7}$ g per cm^3 . When we extrapolate this equilibrium limit to the smaller concentration of U in bioliths in nature it is clear that U is certainly extracted by adsorption from sea water at the concentration level found nowadays in the ocean waters (0,00015–0,0016 g/tons) [13].

Another possible criticism may arise against the extension of the theory to other bioliths. Actually the experimental investigations of the author were carried out on peat, lignite, brown coal and purified humic acid. Usually coal is formed from this type of material during the geological ageing processes. Other types of bioliths, oil-shales, bituminous-shales asf., which are known to contain sometimes enriched uranium, have a different origin. They are originating from various types of marine sediments, containing a considerable amount of dead organic material partly of vegetal, partly of animal origin. One representative type of such marine sediments is sapropel formed by anaerobic putrefaction under sea water. At the moment of publication of this paper the author has not yet investigated these type of marine sediments and is not able to support his theory by direct experimental evidence. Otherwise this problem can be reduced to the more simple question of the humic acid concentration in these sediments. A very small humic acid content is sufficient to be made responsible for the adsorption of 0,01% U content. If we take into consideration the large adsorption capacity of humic acids for U (about 50 mg U/g) and the very high adsorption equilibrium constant ($\alpha = 3,10^4$) it is clear that a humic acid content of less than 1% of the marine soil is sufficient to produce the U adsorption. It is well known that anaerobic decomposition processes caused by bacteria and fungi (putrefaction) play an important role in the decomposition of the organic content of marine sediments. It has been shown by various investigators that microorganisms living in the soil are able to produce humic acid from lignine [14, 17]. Furthermore, it is well known that the largest part of the organic substances on the Earth consists of humic substances and their quantity exceeds by far that of the living substances [15]. Tremendous amounts of humic acids are liberated yearly by soil erosion and carried into the oceans by rivers [15] where they settle down in the seabed. In the light of these facts a humic acid content of the marine sediments can not be doubted. The most authentic work

on this subject, the well known book of S. A. Waksman [17] treats this question in chapter XII, pp. 294—298 asf. The humus content of marine sediments varies, according to the literature treated, between 1% and 10—12% near to the shores and bays with an average of about 2%.

Clay and clay-minerals in finely divided colloïdic form show an adsorbing property for various cations and for U as well. The clay content of marine sediments could not be made responsible for so high U concentration as observed in bioliths, because such U concentrations are strongly associated with the organic content. Some much smaller concentration may occur in marine clays but probably with a much smaller ionic exchange equilibrium constant and this adsorption process is probably more responsible for the general dispersal of U in the sediments than for a concentration of it. So far the author has not advanced into the determination of the adsorption isotherms of clay minerals for U. The adsorption capacity ratio of humus to clay or bentonite is about 5—7 to 1, according to Hissink and Alben (17/loc. cit. p 320.).

It seems, that the hitherto unknown law of geochemical enrichment of uranium in bioliths is herewith explained. This law may be formulated in the following manner: *the geochemical enrichment of uranium in carbonate rocks (bioliths) is caused by the adsorption of dissolved uranium by the humic acid content of the sediments. The adsorption is a cation exchange process.*

Let us now discuss briefly the practical consequences of the experiments and the theory exposed above. At first it has been shown that U may become enriched by a biogeochemical migration process in coal. According to the experiments of the author, the condition for the enrichment is the presence of dissolved U in sea-water. A U content of coal fields situated during the period of their formation near to large, chemically decomposing U bearing granitic massives, may be expected. In contradiction to the presently prevailing general belief, coals may bear sometimes U and may be regarded as useful potential sources of atomic energy.

In fact, the atomic energy content of the radioactive brown coals in Hungary is much higher than their caloric content used up by burning today. If we consider the atomic energy content of U 3 million times as high as the heat energy of chemically pure coal or 6 million times as high as the heat energy content of brown coal it is evident that a U content of, say, about 0,01% would represent sixhundred times more atomic energy than the heat developed by the burning of this coal.

SUMMARY

1. Geochemical enrichment of uranium is ascertained in some brown coal strata in Hungary. These strata are situated near to the detritus zone of the two existing granitic mountains of Hungary.

2. The uranium content of these coal strata is about the same (about 0.01%) as the U-content of bioliths (oil shales, carbonate rocks etc.) used to be.

3. It seems highly probable that the same unknown general geochemical law is responsible for all such enrichments in bioliths. The granitic rocks are the primary sources of uranium, the U migrated into the sea or moor water during the age of chemical decomposition of the rocks. Uranium became adsorbed by the decomposing organic substance of the sediments.

4. Laboratory experiments of the author revealed that decomposing plant debris, peat, lignite, and brown coal have a very high adsorption power and capacity for uranium, which is in fact sufficiently high to explain geochemical enrichment.

5. Subsequent experiments revealed and control experiments verified that the humic acid colloid particles are responsible for the adsorption, which is a cation exchange process. The adsorption equilibrium constant of humic acid substance is much higher for uranium than for cations of lower valence and lower atomic weight.

6. It seems, that the hitherto unknown law of geochemical enrichment of uranium in bioliths is herewith explained. This law may be formulated in the following manner: *the geochemical enrichment of uranium in carbonate rocks (bioliths) is caused by the adsorption of dissolved uranium by the humic acid content of the sediments. The adsorption is a cation exchange process.*

LITERATURE

1. Szalay S.: Investigations into the Thorium and Uranium Contents of the Eruptive Rocks in Hungary by Means of Geiger—Müller Counter Tubes. *Relationes Annuae Instituti Geologici Publici Hungarici. B) Disputationes Vol. X.*, pp. 23—34, 1948.
2. Földvári A.: Geological and Petrological Principles Applied in Researches for Radio Active Elements in Hungary. *B) Disputationes Vol. X.*, pp. 51—57, 1948.
3. Szalay S.—Csongor E.: *Science*, Vol. 109, pp. 146—147, 1949.
4. Szalay S.—Földvári A.: Radiologic Investigations of Rocks (in Hungarian). *Proc. Hung. Acad. of Sci. III. class (Mathematics and Sciences)*, Vol. 1, No 1, pp. 60—72, 1951.
5. Földvári A.—Szalay S.: Radioactivity Measurements of the Rocks of the Mecsek Mountains by Means of a G. M. Counter (in Hungarian not published yet).
6. Russel, W. L.: Relation of Radioactivity, Organic Content, and Sedimentation. *Bull. Amer. Assoc. of Petr. Geologists*, Vol. 29, 1945, No 10, pp 1470—1493.
7. Westergard, A. H.: *Sveriges geol. Undersökning*, Ser. C. No. 463. p. 18. 1944. No 459. p. 13. 1944.
8. Orlov, N. A.—Kurbatov, L. M.: *Khimija Tverdogo Topliva*, Vol. 5. p. 525—527, 1934, Vol. 6. pp 228—291, 1935; Vol. 7. pp. 94—98. 1936.
9. Hess, F.: *Econ. Geol.* 9, 686, 1914 (cit. by W. I. Vernadsky (10)).
10. Vernadsky, W. I.: *Geochemie in ausgewählten Kapiteln*, Leipzig, 1930, Akad. Verlagsgesellschaft.
11. Szalay S.: Radiologic Investigations of Some Brown coals in Hungary (in Hungarian). (*Proc. Hung. Acad. of Sci. VI. Class. Vol. 5, No. 3, 1953. pp. 167—185.*) Hazai közsenek radiológiai vizsgálata. (Lecture given by the author in the VI. class of the Hung. Acad. of Sci. Budapest, on Dec. 13, 1951)
12. Karrer, P.: *Lehrb. d. organischen Chemie*, pp 596—600. (11th edition, Georg Thieme, Leipzig, 1950.)
13. Fölyn, E.—Karlik, B.—Pettersson, H.—Róna, E.: The Radioactivity of Seawater. *Göteborgs Kgl. Vetenskaps Vitterhets-samhäll. Handl. B. 6. No 12, 1939.* (cit. by Rankama and Sahama).
14. Scheffer, F.—Welte, E.: Probleme der Humusforschung. *Die Naturwissenschaften* 37, pp. 321—329, 1950.
15. Rankama, K.—Sahama, Th. G.: *Geochemistry*. Univ. of Chicago Press, 1952. pp 345—351.
16. Fuchs, W.: *Die Chemie der Kohle*. J. Springer, Berlin, 1931.
17. Waksman, S. A.: *Humus*. The Williams and Wilkins Co., Baltimore, U. S. A. 1938.
18. McGeorge, W. T.: *Ariz. Agr. Exp. Sta. Techn. Bull.* 30, 1930.
McGeorge, W. T.: *Ariz. Agr. Exp. Sta. Techn. Bull.* 31, 1931.
McGeorge, W. T.: *Jour. Amer. Soc. Agron.* 26, 575—580, 1934. (cit. by 17) on p 322.)

ОБОГАЩЕНИЕ УРАНОМ НЕКОТОРЫХ БУРЫХ УГЛЕЙ ВЕНГРИИ

Ш. Салаи

Резюме

1. Геохимическое обогащение ураном было обнаружено в некоторых бурогольных залежах Венгрии. Эти залежи располагаются вблизи детритусовой зоны двух гранитовых горных массивов Венгрии.

2. Содержание урана в этих угольных залежах приблизительно равно (ок. 0,01%) содержанию урана в биолитах (нефтеносных сланцах, угленосных породах и т. п.).

3. Очень вероятным казалось то, что все эти обогащения в биолитах вызваны одним и тем же неизвестным общим геохимическим законом. Первичным источником урана являются гранитовые породы, уран переместился в морскую или болотную воду в течение химического разложения пород. Уран был адсорбирован разлагающимися органическими веществами осадков.

4. Лабораторными исследованиями автор обнаружил, что разлагающиеся растительные остатки, торф, лигнит и бурый уголь характеризуются весьма высокой адсорбционной силой и емкостью для урана, которая действительно достаточно высока для того, чтобы объяснить геохимическое обогащение.

5. Дальнейшими исследованиями было выявлено и контрольными экспериментами было подтверждено, что адсорбция, являющаяся процессом катионного обмена, обуславливается коллоидными частицами гумусовой кислоты. Константа адсорбционного равновесия вещества гумусовой кислоты для урана значительно выше, чем для катионов меньшей валентности и меньшего атомного веса.

6. Кажется, что неизвестный до сих пор закон геохимического обогащения ураном биолитов этим объяснился. Этот закон можно сформулировать следующим образом: Геохимическое обогащение ураном угленосных пород (биолитов) вызывается тем, что растворенный уран адсорбируется содержанием гумусовой кислоты в осадках. Адсорбция является процессом катионного обмена.

A NEW STONE METEORITE FROM HUNGARY

By

K. I. SZTRÓKAY and M. FÖLDVÁRI-VOGL

Lorand Eötvös University, Budapest and Hungarian Geological Institute, Budapest

Lecture delivered at the Hungarian Geological Society, April 9, 1952

On May 3, 1944, at about 7 p. m. the fall of a stone meteorite occurred in the village Mike, Department Somogy, Hungary. Because of the events of World War II, a small fraction of the meteoritic substance could be collected only. On the whole four smaller fragments weighing 1,98, 33,04, 49,64 and 139,43 grams, respectively, entered into our possession, their total weight being 224,2 grams. The two smaller fragments were used for investigation purposes, consequently all the meteoritic material from Mike is represented at this moment by the two larger pieces of the total weight of 189,0 grams. One of these (of 46,6 grams weight) is deposited in the collection of the Mineralogical and Petrographical Institute of the Loránd Eötvös University of Budapest, while the other (of 139,4 grams weight) is held by the Mineralogical Collection of the Hungarian National Museum.

Investigation results

1. *External properties.* The substance of the Mike stone meteorite possesses a greyish white colour. It is of a fairly loose, friable consistence, rendering the stone reminiscent of a tuffy material. Breakage surfaces reveal a fine uniform granulation, in which particles of a greeny shade, some tenths of a millimetre in diameter, are observed in some parts. The contours of sparsely strewn nodules of 2—3 mm diameter, suggestive of chondritic nature, also appear. Beside the silicates, ore veinlets of capillary thinness and very finely distributed metallic and ore granules are seen, mostly conspicuous by their gleam. These metallic constituents occasionally form aggregates of several millimetres.

The black-brown crust covering the meteorite is 0,5—0,7 millimetres thick and exhibits a dull gleam. It may be concluded from the shape of the edges and corners, and from the condition of the crust which is of a relatively uniform thickness that the disintegration of the meteorite took place only at the end of its path by explosion at the so called braking point. It has originated from one larger body for neither well-developed frontal surfaces, nor molten edges were observed.

2. *Chemical composition.* The chemical analysis and the spectrographical determination of the minor elements were carried out by Mrs. M. Földvári-Vogl.

The total weight of the substance used for analytic purposes was 8,33 grams. The analysis was performed in two steps following the method of *Dittler*. The weight of the first fraction, separated from the sample by a permanent magnet, amounted to 0,629 g, being 7,55 per cent of the total weight of the sample.

a) The analysis of the magnetically separated fraction yielded the following values :

Fe	75,41	per cent
Ni	10,15	« «
Co	1,60	« «
{ Fe	0,92	« «
{ S	0,53	« «
FeO	5,29	« «
MnO	0,01	« «
Al ₂ O ₃	1,06	« «
Cr ₂ O ₃	0,53	« «
MgO	1,20	« «
SiO ₂	2,02	« «
Insoluble parts	1,98	« «
<hr/>		
Total	99,70	per cent

It may be concluded from these data that only nickel iron (Fe + Co + Ni = 87,16 per cent.) exhibits any magnetic susceptibility. Troilite, in consequence, cannot be magnetized. From the analysis the very fine distribution of metallic particles and their close intergrowth with silicates also becomes evident for, by the magnetic separation of the pulverized substance, a significant part of silicates was carried over into the susceptible fraction. That is the cause of the greater weight percentage of ferrous oxide, alumina, silica and insoluble parts in the first analysis.

b) Composition of the non-susceptible fraction :

Fe	0,81	per cent
Ni	0,11	« «
Co		
{ Fe	4,53	« «
{ S	2,60	« «
SiO ₂	43,48	« «
TiO ₂	0,39	« «
Al ₂ O ₃	5,84	« «
Cr ₂ O ₃	0,21	« «
Fe ₂ O ₃	0,01	« «
FeO	12,12	« «
MnO	0,41	« «
MgO	25,37	« «
CaO	2,43	« «
K ₂ O	0,24	« «
Na ₂ O	1,14	« «
P ₂ O ₅	0,28	« «
H ₂ O-	0,01	« «
<hr/>		
Total	99,98	per cent

As it was suspected on the ground of the foregoing, the troilitic parts were assembled in this fraction along with the silicates. From the nickel iron only an insignificant quantity was left over in the form of particles adhering to the silicates or forming inclusions in them. The prominent value of magnesia is another

interesting feature; other components worth mentioning are ferrous iron, aluminium, calcium and some sodium, playing important parts beside Mg.

c) Summarizing the data of the two fractions obtained by different analytic procedures, the following values for the chemical composition of the stone meteorite result:

Fe	6,44	per cent
Ni	0,86	« «
Co	0,12	« «
{ Fe	4,25	« «
{ S	2,44	« «
SiO ₂	40,34	« «
TiO ₂	0,36	« «
Al ₂ O ₃	5,48	« «
Cr ₂ O ₃	0,23	« «
Fe ₂ O ₃	0,01	« «
FeO	11,60	« «
MnO	0,39	« «
MgO	23,47	« «
CaO	2,24	« «
K ₂ O	0,22	« «
Na ₂ O	1,05	« «
P ₂ O ₅	0,26	« «
H ₂ O	0,01	« «
Acid-insoluble part of the susceptible fraction	0,15	« «
Total	99,92	per cent

From the combined analyses the following approximate frequency sequence of the elements was established: O, Si, Mg, Fe, S, Ca, Al, Ni, Na, Co, Cr, K, Mn, Ti, P. Except for the two first elements, this sequence is in good agreement with that derived from the average constitution of stone meteorites hitherto investigated.

For the sake of orientation, the computation of *Niggli* values and cation-mole-norms from the combined analysis data for the silicate rock material was attempted.

The values obtained are listed in the following table:

	per cent	Molar quotient	<i>Niggli</i> values		Basis		Molecule norms	
SiO ₂	40,34	672	al	6,7	Kp	0,3	Or	0,5
TiO ₂	0,36	5	fm	86,2	Ne	2,8	Ab	4,6
Al ₂ O ₃ ...	5,48	54	c	4,8	Cal	6,6	An	11,0
Cr ₂ O ₃	0,23	2	alk	2,3	C	0,7	C	0,7
Fe ₂ O ₃	0,01	0,1	si	81,1	Fa	10,9	{ Hy	8,0
FeO	11,60	128	ti	0,6	Fo	47,8	{ En	31,2
MnO	0,39	5	p	0,2	Ru	0,3	{ Fo	24,4
MgO	23,47	582	h	20,1	q	16,2	{ Fa	4,9
CaO	2,24	40	k	0,11			Ru	0,3
K ₂ O	0,22	2	mg	0,81	L	9,7	q	—
Na ₂ O ...	1,05	17	qz	28,1	M	59,7		
P ₂ O ₅	0,26	2	c/fm	0,06	q	16,2		
H ₂ O	0,01	0,1	—	—				

Total of analyses:

Fe	6,44	per cent
Ni	0,86	« «
Co	0,12	« «
Fe	4,25	« «
S	2,44	« «
Or	0,55	« «
Ab	4,60	« «
An	11,00	« «
C	0,71	« «
Hy	8,00	« «
En	31,20	« «
Fo	24,40	« «
Fa	4,90	« «
Ru	0,30	« «
Acid-insoluble	0,15	« «
Total		99,92 per cent

The results of these computations are in very good agreement with microscopic observations. Especially they decide which of the magnesia minerals is prevalent, a question unapproachable by optical analysis. In the cata-norms, more plagioclase was computed than was observed optically: this is caused by calcium occurring in diopsidic augite; and furthermore, some alumina, appearing in the computation as corund may also exist in pyroxenic bond.

The *spectral analysis* was carried out with a Qu 24 type Zeiss quartz-prism spectograph, and with another Zeiss spectograph of three glass prisms.

Beside the elements listed in the analyses, the following elements were determined spectographically:

a) In the susceptible fraction Na (weak), Ca (weak), Ge (2651,1 and 2651,6 Å), Ga (4172,0 Å), V (3184,0 Å) occurred. In addition, one line of As (2344,8 Å) and Sb (2311,5 Å) and Pd (2421,2 Å) respectively was observed, but this is not sufficient to establish with any certainty the presence of these elements. The lines of the following supposed elements were not observed: Li, Mo, Ag, Te, Pt, Au, Tl, Pb, Bi.

b) In the non-susceptible fraction the presence of Co and V (3184,0 Å) was established unquestionably. As only one vague line of Sn (2661,25 Å) appeared, its presence is to be regarded as uncertain. The lines of the following supposed elements did not appear in the spectrogram: Li, Ga, Ge, As, Mo, Pd, Ag, Sb, Ba, Pt, Au, Hg, Pb, Bi.

Summarizing, the elements Ge, Ga, V were demonstrable by spectral analysis only; As, Sb, Pd, Sn with somewhat less certainty; Li, Mo, Ag, Te, Ba, Pt, Au, Tl, Hg, Pb, Bi were absent.

Density at room temperature, as measured by the hydrostatic method, was $D_{20^{\circ}\text{C}} = 3,483$.

3. Results of microscopic investigation.

a) *Thin section picture.* The textural appearance of the rock is a transition between equigranular and tuffy-porphyrific textures. In some parts the granular

texture is prevalent. In the majority of thin sections, however, larger, fairly well defined porphyric components are seen in the fine grained ground material consisting apparently of aggregates of crystalline fragments.

The chondritic character observed with the naked eye appears in the thin section in the form of vague contours and almost invisible borderlines: these features may be regarded rather as incipient chondri. Their diameter varies between 1—3 mm. Their texture has a double aspect: it consists partly of larger, porphyric, partly idiomorphic unoriented particles bedded into tuffy ground material formed by loose aggregation of smaller crystalline fragments (polysomatic chondri), the other type differs slightly from the rest of the meteorite, being built up mostly by aggregates of radial olivine lamellae as well as of sharp, angular bronzite fragments. The contours of this latter type of chondritic structure are more uncertain and usually fade into the fabric of close-packed grains.

The most common constituent is *bronzite*, forming elongated prismatic crystals with longitudinal cleavage and narrow, parallel channels. Rounded, subangular and fibrous forms also occur frequently. The interior of the crystals is somewhat granulated and shattered. It contains a large number of inclusions occurring in disordered aggregates. Some of these inclusions consist of an isotropic red-brown substance, while the others are of an opaque character.

The quantity of *olivine* is somewhat smaller than that of bronzite. Its colour is pale yellow or green. It occurs in the ground material and, likewise, in the form of porphyritic granulae. The individual crystals are penetrated by fine fissures, consequently, the grains are dissected into splintery, sharp, angular particles. Idiomorphism is rarely observed. In the interior of the crystals sometimes gaseous inclusions of a light brown colour are visible, often situated in the center of radial fissure systems. Seen at a greater magnification, fine, indeterminate crystallites appear in these conclusions. Furthermore, in the grains dissected only by cleavage colourless inclusions are encountered.

Amongst the coloured constituents *augite* plays a subordinate part. It is found more frequently in the interior of the tuffy, polysomatic chondri where beautiful automorphous, columnar and laminar crystals occur beside the broken grains. Occasionally lamellar twin structures are encountered. Extinction is oblique with respect to the feeble traces of cleavage ($\sim 45^\circ$).

One of the more frequent silicate constituents is *plagioclase*. The grains are sharp, angular, filling voids of the texture. The crystals mostly exhibit a fine lamellar twinning. Considering extinction values, the composition of plagioclase may be labradoric-andesinic, more seldom oligoclastic. In some instances plagioclase-like constituents of undulatory extinction are encountered.

Beside the characteristic feldspar constituents the entirely clear, isotropic or very weakly birefringent *maskelynite* is to be mentioned. This feldspar-like substance is very rare, appearing in completely xenomorphous form

with a vitreous character. In most cases, together with olivine, it forms inclusions in the ore grains. It exhibits some very feeble traces of cleavage always oblique to extinction.

These microscopic characteristics are in good agreement with the data obtained from chemical analysis. According to these the Mike meteorite is to be classed as a stone meteorite consisting chiefly of bronzite and olivine, containing some augite and plagioclase, rich in nickel iron and troilite. Consequently, according to the accepted classification, it belongs to the group of Mg-rich meteorites containing metallic iron and iron sulphides. This group is characterized by a most marked chondritic texture. Considering that there are only incipient chondra in our meteorite, it must be regarded as a transitory member and so the definition *bronzite-olivine-semichondrite* is proposed.

b) *Investigations with the ore microscope.* Our knowledge concerning opaque constituents of stone meteorites is fairly defective. There is a copious literature dealing with questions of iron meteorites, but only small attention was focussed upon the opaque parts of stone meteorites.

The dimensions of the opaque constituents of the Mike meteorite range from some microns to several millimetres. The nodules of some millimeter's diameter, just like the veinlets crossing the silicate material, consist of troilite. Nickel iron is represented by uniform small grains of some tenths of millimetres on the average. The quantity of the two sorts of ore is about equal.

In the microscopic picture of the nickel iron the structureless ataxitic character is most conspicuous. Two sorts of alloys can be discriminated: one of them has a white reflection colour with a yellow shade, changing into a definite greyish brown under oil immersion. It is completely isotropic. Its grinding hardness is doubtlessly smaller than that of the other alloy. Under the influence of alcoholic nitric acid the surface is corroded and a greyish black tarnish is formed. After etching, the fine network of a parallel lineation becomes visible, corresponding to the well-known *Neumann* lines. On the basis of all these facts this nickel-iron alloy has to be regarded as *kamacite*. The other alloy's properties are identical with those of *taenite*. The reflexion colour of taenite is completely white; it lacks any structure, exhibits isotropic properties, and is not corroded by etching reagents; finally, it is definitely harder than kamacite.

As it is well known, kamacite of the Ni-Fe alloy series is analogous with the space-centered cubic-lattice α -modification of crystalline iron, whereas taenite, richer in nickel, corresponds to the facecentered γ -variation [4]. The phase equilibrium relations of the metals Ni and Fe are related, according to investigations, to the state transitions of the system Fe-C. According to the results, in the system Fe + C definite compounds, and definite transition points occur, whereas in the Fe-Ni relation elongated phase fields, undercooling and eutectoid dissociations in the solid state are encountered. The for-

mation of these modifications and likewise that of the structureless ataxite is a function of temperature and Ni + Co content. Nevertheless, the experiences of artificial systems cannot give a complete picture of these processes for, in the case of cosmic associations of elements there are other factors, chiefly the presence of iron sulphide, which have undoubtedly an effect on the formation of the final product.

According to up-to-date knowledge the saturation of kamacite occurs at a content of 6 per cent of Ni. If the Ni content exceeds this limit, a taenite structure is formed whose Ni content may reach, theoretically, as much as 50 per cent. Out of this nickel-rich modification the fine often submicroscopic hypoeutectoid dissociation products kamacite and plessite fields would be formed during the cooling process.

In our meteorite most of the nickel iron grains consist of taenite. There are, however, also grains of taenite bordered with kamacite, or grains consisting partly of kamacite partly of taenite. There are also taenite grains speckled with rounded, dispersed kamacite nodes. The forming of eutectic, myrmekitic structures is also often observed. These myrmekite-like dissociations sometimes show very fine lineation patterns, resembling the plessitic type of development in spite of their ataxitic character. According to the investigations of *Perry* [4], all this is characteristic of the stability relations of alloys containing 14–16 per cent of nickel. This is in agreement with the data of chemical analysis for, out of the ration Fe : Ni (+ Co), 15,4 per cent of Ni is computed for the iron-nickel alloy.

Otherwise, the reflexion percentage and the characteristics of reflexive dispersion of the surface of the kamacite and taenite grains are also different :

	R per cent 655 m μ red	R per cent 589 m μ yellow	R per cent 527 m μ green
γ -Ni Fe (taenite)	49,27	55,56	54,16
α -Ni Fe (kamacite)	47,41	49,85	47,61

The reflexion values were measured with a Berek type slit photometer. It is evident from the values measured that the reflexion of taenite is greater than that of kamacite and its dispersion is normal, whereas kamacite exhibits an almost equal amount of dispersion in the two extreme colours in good agreement with the yellowish colour of kamacite.

Troilite (FeS) also occurs in relatively larger grains, in less even distribution between the silicate constituents or intergrown with them, sometimes forming mutual inclusions. Still the intergrowth with nickel iron also belongs to the more frequent phenomena. These intergrowths are of two types : in one, the inner core of the ore grain consists of taenite, covered with an external

layer of troilite dissected by radial fissures (Fig. 1/a, 1/b). In the other type myrmekite-like separations interchanging with nickel iron are observed on the rim of the troilite grain. The differences between the constitution of terrestrial and cosmic FeS are well illustrated by all these types of intergrowths.



Fig. 1. a) The nickel iron core is enveloped by a troilite hull dissected by radial fissures ;
b) Intergrowth of troilite and nickel iron 300×

It is known that in pirrhotite there is always an excess of about one sixth part of sulphur, in reality caused by the lack of Fe. On the contrary, in cosmic troilite the Fe : S ratio amounts to 1 : 1, equivalent to the complete saturation of the mineral with Fe, proved also by the absence of susceptibility. The differ-

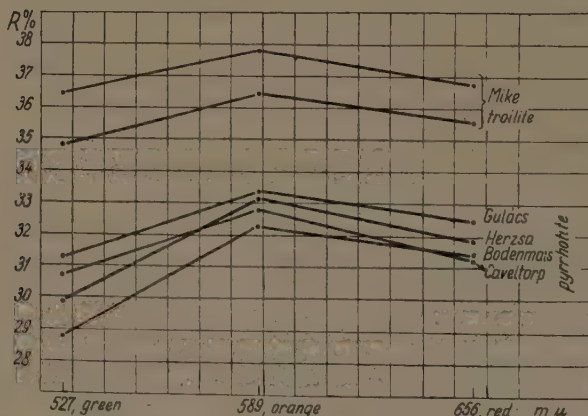


Fig. 2. Comparison of the reflexion values of the Mike troilite and some terrestrial pirrhotites (in air)

ence between terrestrial and cosmic FeS is also demonstrated by the difference in reflexion percentage, as shown by the measurements (Fig. 2).

It is shown by the diagram that the complete filling of the heavy-metal ion positions of the hexagonal lattice causes a significant difference in reflexion percentage. The reflexion value of cosmic FeS is reached by none of the different

samples of terrestrial pirrhotite. On the other hand, an approximately similar dispersion is indicated (by the variation of values for the different colours), proved also by the effective identity of reflexion colour.

In the interior of the troilite grains another phenomenon hitherto unknown is observed. A twin lamellae system oblique to the cleavage lines parallel to the face (0001) is developed. The twin lamellae form a network of two sets at right angles to each other (Fig. 3). This twinning appears in almost every independent troilite grain, and the individual crystals are interwoven sometimes partly, in most cases totally by the network of twins.

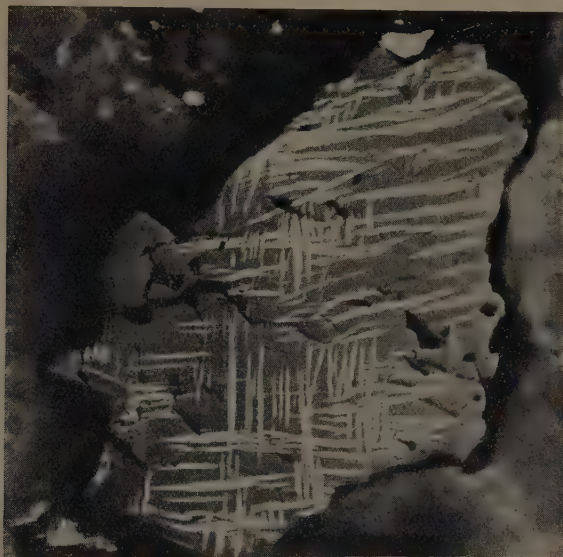


Fig. 3. Twin network in troilite. Oil immersion. \pm N 200 \times

The weave of lamellae is always oblique to the basic cleavage and both of the rectangular sets of lamellae intersect cleavage at an angle of 45° . On the basis of observations this cannot be considered as a manifestation of Perry's aragonite twin law, observed by him on a troilitic substance supposed to be a rhombic modification [4]. On the other part, this twinning is doubtlessly different from the translation twinning of hexagonal FeS according to the basal plane. Though in a number of grains this phenomenon was also observed, in the interior of the broader lamina or lamellae formed by translation the diagonal, thinner twin lamellae were also developed (Plate II Fig. 4). Consequently, this phenomenon has to be regarded as a totally different structural property. During earlier research [1] artificial iron sulphide crystals of very small excess S content were produced. One of these was the modification resulting by reduction of ferrous sulphate at lower temperature ($90-100^\circ$), representing

the hexagonal modification of pirrhotite and called β -pirrhotite. The most conspicuous property of this modification was the crosswise twinning of every individual crystal, the twins forming an angle of nearly 90° ($89^\circ 41'$), according to the $(10\bar{1}1)$ plane. The existence of this modification and the possibility of such a twinning was disputed by a later investigator [5].

This is the first occasion where this phenomenon is observed on naturally occurring crystals though of cosmic origin. That, of course, does not mean that we take a stand on the question of lattice modification. On the other hand, it is worth while mentioning that, among the nickel arsenide type structures, this phenomenon is not unknown and so it may occur in the case of a pure FeS lattice as a result of the same structural properties as those causing, for instance, the twinning of NiAs.

Volume analysis of opaque parts. As from the microscopic picture the per cent composition of nickel iron can be approximately established and, moreover, as it is well known and proved by the reflexion values, the iron sulphide corresponds to the pure compound FeS, the usual procedures were accompanied with another one: the volumetric determination of metallic components. This idea rested on the fact that, in the described two-fraction chemical analysis method the incomplete separation of fractions causes a significant source of error avoidable by the optical determination of metallic parts. The integrational volumetry results of some polished sections of meteorites are presented in the following:

Locality	FeS	FeNi	Other components	Total
Mike	4,56	3,16	92,28	100,00
Knyahinya (Csillagfalva)	5,38	2,37	92,24	100,00
Mezőmadaras,	4,88	2,76	92,36	100,00
Pultusk	2,90	8,19	88,91	100,00

It is seen, from the table in the first place, that the quantity of the metallic components of the Mike meteorite amounts to the same order of magnitude as that of the meteorites listed for comparison. The values mostly resemble that of the Mezőmadaras meteorite. Comparing the values of volumetric and chemical analysis the following table results:

MIKE

	Weight per cent		D
	volumetry	analysis	
FeS	7,02	6,69	4,5
Fe, Ni (Co)	7,68	7,42	7,9

The agreement is very good, especially for nickel iron. The difference of the FeS values (0,33%) is not significant considering that the chemical determination of FeS proceeds in an indirect way. In the case of future meteorites the control of the quantity of metallic parts can be carried out with ease. On the basis of the resulting values and, furthermore, in possession of the necessary ore microscopic knowledge, the separation of magnetic parts may also become unnecessary, and this, on the other part, effects the facilitation of the analysis and of the summarizing of results.

SUMMARY

1. The Mike meteorite, fallen on May 3, 1944 is a tuffy-porphyric stone meteorite of a light grey colour. On the basis of its chemical composition, mineralogical characteristics, and the quantity of metallic components it ought to belong to the group of chondrites, but as no definitely contoured chondri partake in its texture, it represents a transitory form. Consequently, the designation *bronzite-olivine-semichondrite* is suggested.

2. By way of spectroanalysis the elements Ge, Ga, V, furthermore As, Sb, Pd and Sn were demonstrable. We did not succeed in obtaining the lines of the following supposed elements: Li, Mo, Ag, Te, Ba, Pt, Au, Tl, Hg, Pb, Bi.

3. Of the mineral constituents, bronzite is predominant, olivine occurs in almost the same quantity, whereas augite plays a subordinate part. Plagioclase and maskelynite occur in small quantities. The metallic fraction consists mostly of taenite (14—15 per cent of Ni) and troilite.

4. By reflexion measurements data concerning the properties of kamacite and taenite were obtained. By determination of the reflexion values of troilite it became evident that the reflexion percentage of cosmic FeS is considerably greater than that of terrestrial pirrhotite. This is caused by the complete filling of the metal ion positions in the FeS lattice.

5. A twin structure hitherto unknown was observed in troilite. This, considering the similar properties of NiAs type structures, is also explained by the filling of the metal ion positions in the FeS lattice.

6. The volumetric measurements on the metallic parts gave values in good agreement with the corresponding values of the chemical analysis. In this way the control of the nickel iron and iron sulphide quantity obtained by chemical analysis may be easily carried out.

LITERATURE

1. Allen, E. T., Crenshaw, J. L., Johnston, J. und Larsen, E. S. : Die mineralischen Eisen-sulfide Zschr. f. anorg. Chemie, 76, 1912
2. Eakle, A. S. : Massive Troilite from Del Norte County, Calif. Amer. Min. 7, 1922
3. Merrill, G. P. : Handbook and Descriptive Catalogue of the Meteorite Collections in the U. S. Nat. Mus. Washington, 1916.
4. Perry, S. H. : The Metallography of Meteoritic Iron U. S. Nat. Mus. Bull. 184, 1944
5. Ramdohr, P. : Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, Berlin, 1950
6. Sztróky K. I. : Új magyarországi meteorit. (A new meteorite from Hungary.) Természettudomány, 1947, II.
7. Tschermak, G. : Mikrosk. Beschaffenheit der Meteoriten. Stuttgart, 1883

НОВЫЙ МЕТЕОРНЫЙ КАМЕНЬ ИЗ ВЕНГРИИ

К. И. Строкаи, М. Фёльдвари-Фогл

Резюме

1. Упавший 3-го мая 1944 г. в районе с. Мике метеорит является светло-серым, туфово-порфировым каменным метеоритом. На основании его химического состава, минералогического характера, а также количества имеющихся в нем металлических составных частей следовало бы отнести его к группе хондритов, однако в его структуре хондрумы с определенными контурами не сформировались, следовательно он представляет собой переходную форму, и поэтому для него можно предлагать название *бронзитооливинового полухондрита*.

2. Спектрально-аналитическим методом в нем удалось выявлять наличие элементов Ge, Ga, V, а так же As, Sb, Pd и Sn. Не удалось обнаружить линии следующих иско-мых элементов: Li, Mo, Ag, Te, Ba, Pt, Au, Tl, Hg, Pb, Bi.

3. Среди минеральных составных частей до некоторой степени преобладает бронзит, приблизительно в равном с ним количестве присутствует оливин, более подчиненным является авгит. Плагиоклаз и маскелинит появляются лишь в небольшой мере. Рудная фракция главным образом является тенитом (14—15% Ni) и троилитом.

4. Измерением рефлексии были предоставлены данные об особенностях камацитотенита. При определении рефлексиионных величин троилита было выявлено, что отража-тельная способность FeS космического происхождения значительно больше, чем у земного пирротина. Это можно объяснить полным наполнением позиций металлических атомов в решетке FeS.

5. В троилите была обнаружена до сих пор неизвестная двойная структура, что, учитывая подобные особенности структур NiAs, также может происходить из полного наполнения позиций металлических атомов в решетке FeS.

6. Объемный обмер металлических частей хорошо совпадает с соответствующими величинами химического анализа. Проверку количества полученного с помощью хими-ческого анализа никелевого железа и сульфида железа можно произвести сравнительно скоро.

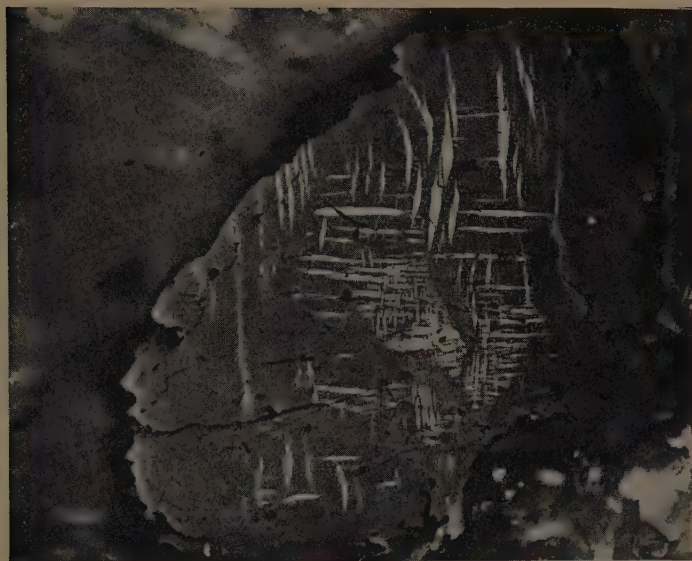
Plate I

Fig. 1. Twin network in troilite. Oil immersion. + N 200 \times

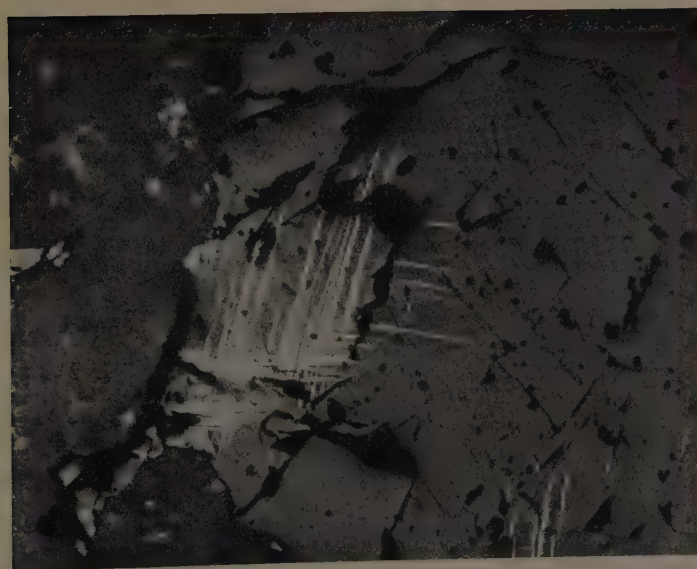


Fig. 2. Troilite. The plane of twin lamellae is intersected obliquely (45°) by the direction of basal cleavage. Oil immersion. + N 200 \times

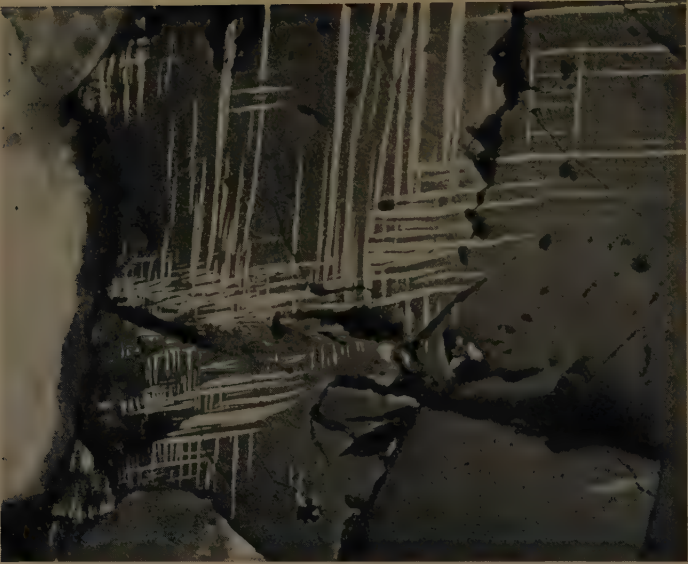
Plate II

Fig. 3. Troilite twin structure under greater magnification. The two sets of lamellae intersect at right angles and both of them intersect cleavage obliquely. Oil immersion. + N 400 \times .

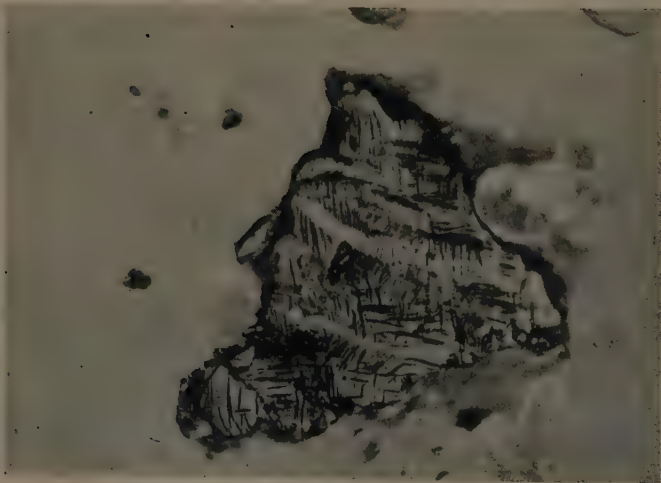


Fig. 4. Twin structure also developed in the interior of the translation lamina of troilite. Oil immersion. 200 \times

KRITISCHE BEMERKUNGEN ZUR STRUKTUR DES HESSITS

Von

L. TOKODY

Naturhistorisches Museum, Budapest

Eingegangen am 4. Mai 1953

G. Rose beschrieb das anfangs des vergangenen Jahrhunderts in der Grube von Savodinskoj im Altai entdeckte Ag- und Te-haltige Mineral unter dem Namen »Tellursilber« [1]. Von Huot wurde es Savodinskit [2], von Fröbel Hessit benannt [3].

Mit der Bestimmung des Kristallsystems des Hessits befassten sich viele Mineralogen, erzielten aber auf Grund der morphologischen Daten der gonio-metrischen Messungen kein endgültiges und eindeutiges Ergebnis.

Hess [4] reihte das Mineral in das trigonale System ein, Kenngott [5], Peters [6] und Groth [7] in das rhombische, Becke [8] in das triklone, die Mehrheit der Verfasser: Rose [9], Kokscharov [10], Schrauf [11], Krenner [12], Groth [13], Palache [14], Rosický [15], Tokody [16] in das tesserale. Auf Grund der morphologischen Untersuchungen wurde es auch von den Lehr- und Handbüchern — lange Zeit — als tesserales Mineral beschrieben.

Die erzmikroskopischen Untersuchungen führten zur Entdeckung einer merkwürdigen Erscheinung: am Hessit ist zwischen gekreuzten Nikolen eine typische Umwandlungslamellierung erkennbar, doch lässt sich die Orienta-tion der Lamellen nicht fixieren [17]. Nach der Beobachtung Borcherts [18] verschwindet die Lamellenstruktur bei 150° C, und das Mineral erscheint isotrop. Das heisst, der Hessit ist bei 150° C tesserale, bei gewöhnlicher Temperatur ist aber seine Symmetrie niedriger.

Um die Frage des Kristallsystems entscheiden zu können, war die Fest-stellung der Kristallstruktur erwünscht. In dieser Richtung wurde die erste Untersuchung von Ramsdell ausgeführt. Er zog aus der Pulveraufnahme den Schluss, der Hessit sei *wahrscheinlich* rhombisch bzw. pseudotesserale. Dieser Schluss erwies sich aber als falsch.

Die Ergebnisse der erzmikroskopischen und der Röntgenuntersuchungen stimmten mit denen der morphologischen Forschungen nicht überein. Die Bestimmung des Kristallsystems des Hessits war wieder in eine Sackgasse geraten.

Eine Klärung der Frage hoffte Verfasser durch die eindeutige Bestim-mung der Kristallstruktur erreichen zu können. Aus der Berechnung mit ver-

schiedenen Antikathoden (Mo—K, Cu—K, Fe—K) aufgenommener *Laue-Debye—Scherrer*-, *Seemann*- und Drehdiagramme kam er zum Ergebnis, dass der Hessit zwei Modifikationen hat: 1. eine tesserale bei höherer Temperatur, 2. eine monokline bei gewöhnlicher Temperatur [20]. An den Röntgenogrammen lässt sich Asterismus beobachten [21].

Aus der kristallchemischen Untersuchung des β -Hessits konnte Verfasser feststellen, dass sein Gitter ein deformiertes Antifluoritgitter ist [22]. Nach seinen Untersuchungen ist die Raumgruppe des β -Hessits:

C_s^1 (Pm), C_2^1 (P2) oder C_{2h}^1 (P2/m); nach *Strunz* [26]:

C_{2h}^1 oder C_2^1 ; nach *Ramdohr* [26, Erzminerale]: C_{2h} .

$a_0 = 6,57 \text{ \AA}$, $b_0 = 6,14 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,10 \text{ \AA}$, $\beta = 61^\circ 15'$

$a_0 : b_0 : c_0 = 1,070 : 1 : 1,993$, $\beta = 61^\circ 15'$

Die Bestimmung der Gitterkonstante des α -Hessits konnte vom Verfasser in Ermangelung eines Instruments nicht durchgeführt werden. Später untersuchte *Rahlf* [23] den α -Hessit bei 170° C und bei 250° C und stellte fest, dass er bei diesen Temperaturen der Symmetrie des tesselaren Systems folgt und dass seine Gitterkonstante $6,75 \text{ \AA}$ ist. Die auf a_0 bestimmten Gitterkonstanten des α - und β -Hessits, decken sich vollkommen.

Hier sei erwähnt, dass gleichzeitig mit den ersten Strukturuntersuchungen des Verfassers die Arbeit von *Soriano Garces* erschien, in der auf Grund morphologischer Untersuchungen festgestellt wurde, dass der Hessit im monoklinen System kristallisiert [24]. Es hatte den Anschein, dass durch die Untersuchungen des Verfassers die Frage des Kristallsystems des Hessits geklärt worden sei. Diese Feststellungen wurden sowohl von den ungarischen als auch von den ausländischen Verfassern [26] übernommen.

Die Forschungen waren indes nicht zum Abschluss gekommen; es erschienen Veröffentlichungen über neuere erzmikroskopische [27] und strukturelle Untersuchungen.

Nach der kurzen, auf einige Zeilen beschränkten Mitteilung von *Koern* [28] ist der künstliche α - Ag_2Te (die Form bei gewöhnlicher Temperatur) wahrscheinlich rhombisch; die Gitterkonstanten sind:

$$a = 13,0 \text{ \AA}, b = 12,7 \text{ \AA}, c = 12,2 \text{ \AA},$$

also genau das Zweifache der vom Verfasser festgestellten Gitterkonstanten. Die Molekülzahl ist nicht angegeben.

Ormont teilt die *Rahlf*sche Gitterkonstante des α -Hessits mit. Ausserdem erwähnt er noch einen α -Hessit, von dem er zwischen Anführungszeichen bemerkt »niedrige Temperatur«, worauf er die Gitterkonstanten von *Koern* angibt. Vom β -Hessit ist in seinem Buch keine Rede [29].

Mit der Röntgenuntersuchung des Hessits befassten sich *Harcourt* [30], *Thompson* [31], ferner *Rowland* und *Berry* [32].

Harcourt veröffentlicht röntgenographische Tabellen zur Bestimmung von Erzminerale mittels Pulveraufnahmen.

Thompson berichtet über die kanadischen Vorkommen der Tellurminerale. Über das Kristallsystem des Hessits schreibt er nur folgenden kurzen Satz: »Crystal system unknown; the powder pattern does not index on the monocline elements of *Tokody* (1932, 1934)«.

Rowland und *Berry* untersuchten künstlich erzeugte und natürliche Hessitkristalle. Sie erhielten fünf künstliche Produkte und zwar zwei derbe Massen, eine zu eingehender kristallographischer Untersuchung ungeeignete kristallische Masse, ferner zwei aus Kristallen bestehende Produkte. Die Kristalle gehörten teils dem tesserale, teils dem rhombischen System an.

Die Gitterkonstante der tesserale Hessitkristalle war bei 155°C $a = 6,64 \text{ \AA}$; dieser Wert stimmt mit dem von *Rahlf* angegebenen Wert: $a = 6,572 \text{ \AA}$, bzw. mit dem Wert: $a = 6,57 \text{ \AA}$ der monoklinen Kristalle *Tokodys* so ziemlich überein.

Die rhombischen Kristalle gehören zwei Typen an. Beiden Typen sind nach der c-Achse gestreckt, prismatisch ausgebildet, unterscheiden sich aber durch die Kristallformen der Terminalflächen und durch das Achsenverhältnis. Bei den rhombischen Kristallen des Typs I ist

$$a : b : c = 0,599 : 1 : 0,284,$$

bei den rhombischen Kristallen vom Typ II:

$$a : b : c = 0,776 : 1 : 0,650.$$

Wichtig ist die Feststellung, dass der rhombische Typ II bei Zimmertemperatur unbeständig ist und dass sich die Weissenberg-Aufnahme nicht auswerten lässt, da entweder die Zonenachse der Prismen im Gitter keine rationale Achse ist oder die Kristalle keine Kristallindividuen sind.

Aus der Weissenberg-Aufnahme des rhombischen Typs I lassen sich folgende Werte berechnen: $a = 16,28$, $b = 26,28$, $c = 7,55 \text{ \AA}$, $Z = 48$, Immm D_{24}^{25} . *Rowland* und *Berry* benützten zur Berechnung der Röntgenogramme des natürlichen Hessits die I - und Θ -Werte des unter gleichen Umständen aufgenommenen Diagramms von *Thompson* und verglichen sie mit den I - und Θ -Werten des künstlichen Hessits.

Alle drei Verfasser gebrauchten die Strahlung CuK_{α} 1,5418. Ihre Angaben lassen sich mit Hilfe der *Formanschen* Tabelle (33. — $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,5374 \text{ kX}$) leicht und rasch aufs neue berechnen.

Die Schlussfolgerungen *Rowlands* und *Berrys* sind: der rhombische Hessit I ist strukturell mit dem natürlichen Hessit, der rhombische Hessit II mit dem bei gewöhnlicher Temperatur nicht vorkommenden, unbeständigen, bei 150°C tesserale Hessit identisch.

Der Hessit kommt also nach den bisherigen Untersuchungen in zwei Modifikationen vor: 1. um 150°C als tesseraler Hessit, 2. bei gewöhnlicher Temperatur als Hessit mit einer niedrigeren Symmetrie als die des vorigen.

Die Forscher stellen übereinstimmend fest, dass der bei $150\text{--}155^{\circ}\text{C}$ auftretende Hessit im tesseralen System kristallisiert, seine Umwandlung in dieses System bei bestimmter Temperatur erfolgt und er darum als geologisches Thermometer gelten kann.

Schwieriger ist die Deutung der Modifikation mit niedrigerer Symmetrie.

Die Angabe *Ramsdells* ist unrichtig, worauf bereits *Rahmdohr* (26, Erzminerale) hingewiesen hat. Die vorläufige und sehr kurze Mitteilung von *Koern* gibt bloss die Gitterkonstanten an, mit der Bemerkung, der $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ sei wahrscheinlich rhombisch. Die Strukturuntersuchungen führten also zu keinem endgültigen Ergebnis, sie lassen die Zugehörigkeit des α -Hessits zum tesseralen System bloss als Annahme zu. Die Abweichungen zwischen den Daten der morphologischen Forschungen lassen sich aus der schlechten Flächenentwicklung des Hessits ohne weiteres erklären und haben im Vergleich zu den strukturellen Feststellungen durchaus keine ausschlaggebende Bedeutung.

Rowland und *Berry* haben die Daten ihrer Experimente zur Erzeugung künstlichen Hessits in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Nr	Ausgangsstoff				Experimentbedingungen		Produkt
	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ag	Te	H_2O	Zeit Tage	Max. Tem- peratur $^{\circ}\text{C}$	
1	10g	0,5g	0,6g	20cc	3	400	Krist. Hessit
2	40	0,5	0,6	20	7	370	Rhomb. Hessit
3	40	0,5	0,6	20	7	360	Derber Hessit
4	50	0,5	0,6	20	4	490	Derber Hessit
5	20	0,75	0,9	10	7	350	Tesseraler Hessit

In den Untersuchungen von *Rowland* und *Berry* finden sich mehrere auffallende, doch nicht genügend erklärbare Angaben.

Höchst überraschend ist das Ergebnis der Experimente 2 und 3, denn obwohl beide mit Stoff von gleicher Menge, bei gleicher Dauer, bei einem Temperaturunterschied von 10°C ausgeführt wurden, ergab Experiment 2 (370°C) rhombischen, Experiment 3 (360°C) derben Hessit.

Dagegen war das Produkt der Experimente 2 und 5 bei einem Temperaturunterschied von 20°C rhombisch (2), bzw. tesseral (5).

Die Experimente 3 und 4, die bei wesentlich verschiedener Dauer und bei wesentlich abweichender Temperatur vorgenommen wurden, ergaben dennoch derben Hessit.

Von den gewonnenen Produkten war bloss das eine rhombisch, doch hatten sich selbst diese Kristalle in zwei Modifikationen ausgebildet, deren eine bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig ist.

Ein Teil der Forscher, die sich mit der Struktur des Hessits befassten, arbeiteten mit Pulveraufnahmen. Es ist aber eine allbekannte Tatsache, dass diese in den Systemen mit niedrigerer Symmetrie nicht immer zu einer eindeutigen Lösung führen.

Es stellt sich ferner die Frage, ob denn Rowland und Berry im Verlauf ihrer Experimente wirklich ein Endprodukt mit der Zusammensetzung Ag_2Te gewonnen haben. Bei der Pyrosynthese des Empressits und des Stützits entstehen nämlich ausser Empressit auch Tellur und Hessit [34]. Ist aber das Endprodukt tatsächlich Ag_2Te , wie lässt sich dann das Auftreten des rhombischen Hessits erklären? Gibt es überhaupt einen rhombischen Hessit, und sind drei Hessitmodifikationen möglich?

Die Feststellungen, die betreffs der Struktur des Hessits mitgeteilt wurden [20, 21, 22], dürfen auch nicht ausser acht bleiben. Es wurde in diesen Mitteilungen darauf hingewiesen, dass sich die Struktur des Hessits unwandelte, während er seine bei gewöhnlicher Temperatur beobachtete Symmetrie annahm: es entstand aus der Form mit grösserer Symmetrie eine solche mit geringerer. Die Umwandlung ist orientiert, die Teilchen lagerten sich nicht willkürlich, sondern wenigstens nach einer oder — was wahrscheinlicher ist — nach mehreren kristallgeometrisch bevorzugten Richtungen. Die Umsetzung des Gitters ist eine endgültige, denn das Diagramm, das vom 4 Stunden lang in N-Strom bei 250°C erhitzten Kristall aufgenommen wurde, stimmte mit dem Diagramm des nicht erhitzten Kristalls überein. Allerdings sind an einigen Diagrammen gewisse Störungen zu beobachten, z. Bp.: an dem mit Cu- $\text{K}\alpha$ -Strahlung aufgenommenen Drehdiagramm sind die Interferenzpunkte gestreckt, und es erscheinen neben diesen Debye-Ringe; die Aufnahme erinnert an das Diagramm der Faserstrukturen. Die Lage der Ag- und Te-Teilchen um eine Mittelrichtung ist innerhalb eines kleinen Winkelbereichs im allgemeinen unbeständig.

Auf Grund des bisher ausgeführten Untersuchungen lässt sich mit Sicherheit feststellen, dass der Hessit in zwei Modifikationen auftritt: 1. bei hoher Temperatur als tesseraler α -Hessit und 2. bei gewöhnlicher Temperatur als monokliner β -Hessit. Die rhombische Modifikation ist — vorausgesetzt, dass es eine solche überhaupt gibt — keine ständige, sondern eine Übergangs- bzw. im Übergang begriffene Modifikation.

Das Kristallgitter des β -Hessits erreicht seinen (stabilen) Ruhezustand bei einem Wärmegrad unter der gewöhnlichen Temperatur. Gelingt es, bei dieser möglicherweise um oder unter 0°C liegenden Temperatur die Raumgruppe des Gitters des β -Hessits und in ihr die Punktlagen eindeutig festzustellen, so wird sich auch das vielumstrittene Kristallsystem des Hessits endgültig bestimmen lassen.

Die endgültige und eindeutige Lösung dieser Frage ist notwendig. Wir dürfen uns nicht mit der Äusserung *Wyckoffs* [35] begnügen, wonach der Hessit »sometimes as orthorhombic, sometimes as monoclinic« erscheint.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Hessit kristallisiert sich morphologisch im tesserale System. Verfasser stellte auf Grund von Röntgenuntersuchungen fest, dass der Hessit in zwei Modifikationen vorkommt, u. zw. 1. bei hoher Temperatur als tesseraler α -Hessit und 2. bei gewöhnlicher Temperatur als monokliner β -Hessit.

Aus der kristallchemischen Untersuchung des β -Hessits konnte Verfasser feststellen, dass sein Gitter ein deformiertes Antifluoritgitter ist. Diese Feststellung wurde auch vom Schrifttum übernommen. Neuerdings (1951) stellten *Rowland* und *Berry* künstlichen Hessit her, wobei die von ihnen erhaltenen Kristalle teils derb waren und sich teils im tesserale und rhombischen System kristallisierten. Die rhombischen Kristalle hatten sich in zwei Modifikationen ausgebildet, deren eine sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch umwandelte.

Nach eingehender Kritik der Untersuchungen von *Rowland* und *Berry* sowie der Angaben des Schrifttums weist Verfasser nach, dass die Umsetzung des Hessits bei gewöhnlicher Temperatur aus der sich bei hoher Temperatur gebildeten Modifikation endgültig ist, wobei aber die Lage der Ag- und Te-Teilchen um eine Mittelrichtung innerhalb eines kleinen Winkelbereiches schwankt. Die endgültige Bestimmung der Struktur ist nur auf Grund der genauen Kenntnis der Punktlagen möglich, was sich eventuell nur bei einer Temperatur unter 0°C wird feststellen lassen.

SCHRIFTTUM

1. *Rose, G.* : Ueber zwei neue Tellurerze vom Altai. *Pogg. Ann.* 1830. **18.** 64—71.
- Rose, G.* : Reise nach dem Ural, dem Altai und dem Kaspischen Meere. Berlin. 1837.
- Bd. I. 520 und 614—617.
2. *Huot, I. J.* : Nouveau manuel complet de mineralogie. Paris. 1841. I. 187.
3. *Fröbel, J.* : Grundzüge eines Systems der Krystallogie oder der Naturgeschichte der unorganischen Individuen. Zürich u. Winterthur. 1843. 49.
4. *Hess, H.* : Ueber die Behandlung des Tellursilbers von Kolyvan. *Pogg. Ann.* 1833. **28.** 407—411.
5. *Kenngott, A.* : Min. Notizen III. Sitzb. d. Akad. Wien. 1854. **11.** 1. 20—21.
- Kenngott, A.* : Uebersicht der Resultate min. Forschungen im Jahre 1854. Leipzig. 1856. 137.
6. *Peters, K. F.* : Geol. u. min. Studien aus dem südöstlichen Ungarn, insbesondere aus der Umgegend von Rézbánya. Sitzb. d. Ak. Wien. 1861. **44.** 1. 110—112.
7. *Groth, P.* : Tabell. Übersicht d. Mineralien. Braunschweig. 1882. 19; 1889. 22; 1898. 27.
8. *Beck, Fr.* : Ueber den Hessit (Tellursilberglanz) von Botes in Siebenbürgen. *Tschermak's min. u. petr. Mitt.* 1881. **3.** 301—314.
9. *Rose, G.* : Das krystallo-chemische Mineralsystem. Leipzig. 1852. 50.
10. *Kokscharov, N.* : Materialien zur Mineralogie Russlands. St. Petersburg. 1854—1857. **II.** 181—186.
11. *Schrauf, A.* : Ueber die Tellurerze Siebenbürgens. *Zeitschr. f. Krist.* 1878. **2.** 242—245.
12. *Krenner, J. S.* : Tellurezüst Erdélyből. *Term. tud. Közl.* 1879. **11.** 380—384.
13. *Grott, P.* : Anmerkung. *Zeitschr. f. Krist.* 1882. **6.** 206.
- Grott, P. Mieleitner K.* : Min. Tabellen. München—Berlin. 1921. 20—21.
14. *Palache, Ch.* : Ueber einige Telluride von Colorado. *Zeitschr. f. Krist.* 1901. **34.** 547—548.
15. *Rosicky, V.* : Krist. Notizen. *Bull. intern. de l'Académie des Sciences de Bohême.* 1908. 25.
16. *Tokody L.* : Hessit von Botes. *Centralbl. f. Min.* 1925. Abt. A. 129—131.
17. *Schneiderhöhn, H.—Ramdohr, P.* : Lehrb. d. Erzmikroskopie. Berlin. 1931. **II.** 273.
18. *Borcher, H.* : Beitr. zur Kenntn. d. Tellurerze. *Neues Jahrb. f. Min.* 1930. Beil. Bd. **61.** Abt. A. 121.
19. *Ramsdell, L. S.* : The crystal structure of some metallic sulfides. *Am. Min.* 1925. **10.** 281—304.
20. *Tokody L.* : A hessit szerkezete. *Mat. és Term.-tud. Értesítő.* 1932. **49.** 325—337.

20. *Tokody L.*: Über Hessit. Zeitschr. f. Krist. 1932. **82**. 154—157.

Tokody L.: Berichtigung zu meiner Mitteilung »Über Hessit«. Zeitschr. f. Krist. 1934.

89. 416.

21. *Tokody L.*: A hessit röntgenogramjainak aszterizmusa (Asterismus d. Hessit-Röntgenogramme). Földt. Közl. 1932. **62**. 210—213.

22. *Tokody L.*: A monoklin hessitről. Mat. és Term.-tud. Értesítő. 1943. **62**. 603—608.

23. *Rahls, P.*: Über die kubischen Hochtemperaturmodifikationen d. Sulfide, Selenide u. Telluride d. Silbers und des einwertigen Kupfers. Zeitschr. f. phys. Chemie. 1936. **31**. 157—194.

24. *Soriano Garces, V.*: Estudio de algunos minerales de Espugla de Francoli (Tarragona). Publ. de la juncta de sciences nat. de Barcelona. 1932. 10.

25. *Mauritz B.*—*Vendl A.*: Ásványtan. 1942. II. 61.

26. *Strunz, H.*: Min. Tabellen. Leipzig. 1941. 64.

Strunz, H.: Min. Tabellen. Leipzig. 1949. 72.

Dana: System of Min. New York—London. 1946. 184.

Ramdohr, P.: Lehrbuch d. Min. Stuttgart. 1948. 333.

Ramdohr, P.: Die Erzminerale u. ihre Verwachsungen. Berlin. 1950. 272.

Betschkin, A. G.: Mineralogie. Moskau. 1950. 224.

Uytendogaardt, W.: Tables for microsc. identification of ore minerals. Princeton, New Jersey. 1951. 34.

27. *Galbraith, F. W.*: Identification of the commoner tellurides. Am. Min. 1940. **25**. 368—371.

28. *Koern, V.*: Das binäre Legierungssystem Ag-Te. Naturwiss. 1939. **27**. 432.

29. *Ormont, B. J.*: Strukturii neorganiceszkich vjescsestv. Moskau—Leningrad. 1950. 497.

30. *Harcourt, G. A.*: Tables for the identification of ore minerals by X-ray powder patterns. Am. Min. 1942. **27**. 63—113.

31. *Thompson, R. M.*: The telluride minerals and their occurrence in Canada. Am. Min. 1949. **34**. 242—382.

32. *Rowland, J. F.*—*Berry, L. G.*: The structural lattice of hessite. Am. Min. 1951. **36**. 471—479.

33. *Forman, S.*: Lattice spacings for glancing angles with copper X-radiation. University of Toronto Studies. Geol. Ser. No. 51. 1947. 87—91.

34. *Thompson, R. M.*—*Peacock, M. A.*, *Rowland, J. F.*, *Berry, L. G.*: Empressite and »stuetzite«. Am. Min. 1951. **36**. 458—470.

35. *Wyckoff, R. W. G.*: Crystal structures. New York—London. 1948.

КРИТИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ К СТРУКТУРЕ ГЕССИТА

Л. Токоди

Резюме

Гессит морфологически кристаллизуется по кубической системе. При помощи рентгеноскопических исследований автор выявил, что существуют две разновидности гессита, а именно: 1. при высоких температурах α -гессит кубической структуры, 2. при обыкновенных температурах β -гессит моноклиномерной структуры.

С кристаллохимической точки зрения об этом последнем было установлено, что обладает деформированной антифлюоритовой структурой. Данные автора были приняты литературой. В последнее время (1951) Роуланд и Берри изготовили искусственный гессит, полученный продукт отчасти имел плотную форму, а отчасти кристаллизовался в кубической и ромбической системах. Среди ромбических кристаллов имелись два видоизменения, одно из которых при обыкновенной температуре в скором времени преобразовалось. После критического обсуждения исследования Роуланда и Берри, а также и литературы автор выявил, что перераспределение гессита при обыкновенной температуре из высокотемпературного видоизменения является окончательным, но расположение составных частей около одного из средних направлений в пределах небольшого углового расстояния неустойчиво. Окончательное определение структуры возможно лишь на основании точного знания точечных положений, установление которых осуществимо может быть только ниже 0° С.

A kiadásért felel: Mestyán János

Műszaki felelős: Farkas Sándor

A kézirat beérkezett: 1954. II. 12. — Terjedelem: 12 $\frac{1}{2}$ (A/5) ív, 50 ábra, 2 melléklet

Akadémiai nyomda, Gerlőczy-u. 2. — 29568/54. — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

INDEX

Tomus II

<i>Bárdossy Gy., Bárdossy S. L.</i> : Contributions to the Geochemistry of Titanium — Данные к геохимии титана	191
<i>Bulla B.</i> : L'évolution des formes superficielles de l'Alföld — Образование поверхностных форм Венгерской Низменности	1
<i>Csajághy G., Scherf E., Széky-Fux V.</i> : Theoretische und praktische Ergebnisse der chemischen Aufschliessung des Kalitrachyts — Теоретические и практические отношения химического вскрытия калитрахита	15
<i>Egyed L.</i> : The Formation of Deep-sea Troughs and Related Geophysical Phenomena — Образование глубоководных грабен и связанные с ним геофизические явления	33
Эдье Л. : Сжимаемость элементов — <i>Egyed L.</i> : On the Compressibility of Elements	205
Фельдвари-Фогл М. : Термический анализ образцов глин и лёсса Венгерской Низменности — <i>Földvári-Vogl M.</i> : Analyse thermique des échantillons d'argile et de loess de l'Alföld	51
<i>Földvári-Vogl M., Kliburszky B.</i> : Neue grundsätzliche Gesichtspunkte zur Theorie und Praxis der Differentialthermoanalyse — Новые принципиальные точки зрения к теории и практике дифференциального термического анализа	215
<i>Kiss J.</i> : Vestige végétal dans la bauxite de Gánt (Communiqué préliminaire) — Древние остатки в гантском боксите (предварительный доклад)	63
<i>Kretzoi M.</i> : Quaternary geology and the vertebrate fauna — Расчленение четвертичного периода на основании фауны позвоночных	67
<i>Kretzoi M.</i> : Ostrich and Camel Remains from the Central Danube Basin — Остатки страуса и верблюда из венгерского бассейна	231
<i>Kriván P.</i> : Die erdgeschichtlichen Rhythmen des Pleistozänzeitalters — Геохронологическая ритмичность плейстоцена	79
<i>Kriván P.</i> : Die Bildung der Karbonatsedimente im Zwischengebiet von Donau und Theiss — Образование карбонатных пород в области между Дунаем и Тиссой	91
<i>Majzon L.</i> : Contributions to the Stratigraphy of the Dachstein Limestone — Данные к стратиграфии известняка дахштейн	243
Макранци Б. : Относительное распределение радиоактивности в некоторых кислых изверженных породах Венгрии — <i>Makranczi B.</i> : Répartition relative de la radioactivité dans les parties constituantes de quelques roches acides éruptives de la Hongrie —	251
<i>Miháltz I.</i> : La division des sédiments quaternaires de l'Alföld — Расчленение четвертичных осадков венгерской низменности	109
Михальи-Ланьи И. : Классификация венгерских разновидностей лёсса и прочих образований сыпучей пыли — <i>Mihályi-Lányi I.</i> : Classification des variétés du loess de Hongrie et d'autres formations de poussière éolique	121

<i>Nemecz E.</i> : Les minéraux ferrifères des bauxites — Железистые минералы бокситов	257
<i>Szádeczky-Kardoss E.</i> : Studien über die geochemische Migration der Elemente. I. Teil. Die Ionenwichte und ihre geochemisch-geologische Rolle — Изучение геохимической миграции элементов. I. Удельные веса ионов и их геохимическо-геологическая роль	135
<i>Szádeczky-Kardoss E.</i> : Studien über die geochemische Migration der Elemente. II. Teil. Die Absonderung der Magmaprovinzen — Изучение геохимической миграции элементов. II. Отделение магматических областей	145
<i>Szádeczky-Kardoss E.</i> : Studien über die geochemische Migration der Elemente. III. Teil. Über die Rolle der Oxydationsgrade, der Ionenwichten und der Ionenpotentiale in der Gesteinsmetamorphose — Изучение геохимической миграции элементов. III. Роль степени окисления, удельных весов ионов и ионного потенциала в процессе метаморфоза пород	269
<i>Szádeczky-Kardoss E.</i> : Vorläufiges über Anionenpotentiale und Verbindungspotentiale — Предварительный очерк об анионных потенциалах и потенциалах химических соединений	285
<i>Szalay S.</i> : The Enrichment of Uranium in Some Brown Coals in Hungary — Обогащение ураном некоторых бурых углей Венгрии	299
<i>Sztrókay K. I., Balyi K.</i> : Reflexionsmessung und theoretische Wertbestimmung an opaken Erzmineralien — Измерение рефлексии и теоретическое определение величин на опакных рудных минералах	169
<i>Sztrókay K. I., Földvári-Vogl M.</i> : A New Stone Meteorite from Hungary — Новый метеорный камень из Венгрии	313
<i>Tokody L.</i> : Proustite und Xanthokon von Baia Lăpuşului (Lăposbánya), Rumänien — Прустит и ксантокон из Байа Лапушулуй—Лапошбанья (Румыния)	185
<i>Tokody L.</i> : Kritische Bemerkungen zur Struktur des Hessits — Критические замечания к структуре Гессита	327

Les *Acta Geologica* paraissent en russe, français, allemand et anglais et publient les travaux du domaine des sciences géologiques.

Les *Acta Geologica* sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en un volume par an.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction et écrits à la machine à l'adresse suivante :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement annuel est de 110 forints (\$ 6.50).

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur des Livres et Journaux »Kultúra« (Budapest, VI., Sztálin-út 21. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

Die *Acta Geologica* veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der geologischen Wissenschaften in russischer, französischer, deutscher und englischer Sprache.

Die *Acta Geologica* erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden jährlich einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind, mit Maschine geschrieben, an folgende Adresse zu senden :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion und den Verlag bestimmte Korrespondenz zu senden.

Abonnementspreis pro Band 110 Forint (\$ 6.50). Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultúra« (Budapest, VI., Sztálin-út 21. Bankkonto Nr : 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

The *Acta Geologica* publish papers on geological and relative subjects in Russian, French, German and English.

The *Acta Geologica* appear in parts of various size, making up one volume yearly.

Manuscripts should be typed and addressed to :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors and publishers should be sent to the same address.

The rate of subscription to the *Acta Geologica* is 110 forints (\$ 6.50) a volume. Orders may be placed with »Kultúra« Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest VI., Sztálin-út 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

INDEX

<i>Bárdossy Gy., Bárdossy S. L.</i> : Contributions to the Geochemistry of Titanium — Данные к геохимии титана	191
Э д ь е д Л.: Сжимаемость элементов — <i>Egyed L.</i> : On the Compressibility of Elements	205
<i>Földvári-Vogl M., Kliburszky B.</i> : Neue grundsätzliche Gesichtspunkte zur Theorie und Praxis der Differentialthermoanalyse — Новые принципиальные точки зрения к теории и практике дифференциального термического анализа.....	215
<i>Kretzoi M.</i> : Ostrich and Camel Remains from the Central Danube Basin — Остатки страуса и верблюда из венгерского бассейна.....	231
<i>Majzon L.</i> : Contributions to the Stratigraphy of the Dachstein Limestone — Данные к стратиграфии известняка Дахштейн	243
Ма к р а н ц и Б.: Относительное распределение радиоактивности в некоторых кислых изверженных породах Венгрии — <i>Makranczi B.</i> : Répartition relative de la radioactivité dans les parties constituantes de quelques roches acides éruptives de la Hongrie	251
<i>Nemecz E.</i> : Les minéraux ferrières des bauxites — Железистые минералы бокситов	257
<i>Szádeczky-Kardoss E.</i> : Studien über die geochemische Migration der Elemente. III. Teil. Über die Rolle der Oxydationsgrade, der Ionenwichten und der Ionenpotentiale in der Gesteinsmetamorphose — Изучение геохимической миграции элементов. III. Роль степени окисления, удельных весов ионов и ионного потенциала в процессе метаморфоза пород.....	269
<i>Szádeczky-Kardoss E.</i> : Vorläufiges über Anionenpotentiale und Verbindungspotentiale — Предварительный очерк об анионных потенциалах и потенциалах химических соединений.....	285
<i>Szalay S.</i> : The Enrichment of Uranium in some Brown Coals in Hungary — Обогащение ураном некоторых бурых углей Венгрии	299
<i>Sztrókay K. I., Földvári-Vogl M.</i> : A New Stone Meteorite from Hungary — Новый метеорный камень из Венгрии	313
<i>Tokody L.</i> : Kritische Bemerkungen zur Struktur des Hessits — Критические замечания к структуре Гессита	327